薬用資源の研究 (第31報¹⁾) みつばうつぎの葉の成分について

森田直賢, 清水岑夫, 内田節子

富山大学薬学部²⁾Studies on Medical Resources. XXXI.¹⁾ Component of the
Leaves of *Staphylea Bumalda* DC.

NAOKATA MORITA, MINEO SHIMIZU, and SETSUKO UCHIDA

Faculty of Pharmacy, University of Toyama²⁾

(Received April 13, 1968)

A new glycoside, mp 248—251°, was obtained from the leaves of *Staphylea Bumalda* DC. (Japanese name 'Mitsuba-Utsugi'). This substance gave a dark purple color to ferric chloride reaction, was negative to the flavone reaction, and the presence of a carbonyl group and a conjugated double bond was presumed from its infrared spectrum. Hydrolysis with 10% sulfuric acid afforded 2 moles of glucose and an aglycone as pale yellow prisms, mp 269—270°, which formed a diacetate of mp 134—136°. The NMR spectrum of the aglycone suggested it to be 2-methyl-5,7-dihydroxychromone (noreugenin), and the fact was confirmed by mixed fusion and comparison of the infrared spectra with the synthesized sample. It follows, therefore, that this glycoside is noreugenin 7-diglucoside and was named staphylin.

みつばうつぎ *Staphylea Bumalda* DC. はみつばうつぎ科 (Staphyleaceae) に属する落葉小低木で山地に自生する。本植物に関する薬用価値の記載はなく、また成分についても明らかでない。著者等は6月中旬に採集した生の葉をメタノールで抽出し、酢酸エチルで処理し、無色微細針晶 mp 248—251° (メタノール) を得た。本品は塩化鉄反応濃紫色、加水分解液はフェーリング液を還元する。本品の紫外線吸収 (UV) スペクトルは 250, 257, 288, 320 mμ に極大を有し、赤外線吸収 (IR) スペクトルでは 1640 cm⁻¹ にカルボニル, 1605 cm⁻¹ に二重結合の吸収を有し、2-methylchromone 化合物が予想される。分子式は分析値より C₂₂H₂₈O₁₃・H₂O に一致する。本品の 10% H₂SO₄ による加水分解では 38.9% の aglycone を与え、2 mole の糖が予想される。糖部は常法により処理し、ペーパークロマトグラフィー (PPC) で glucose と決定した。Aglycone は淡黄色プリズム状晶 mp 269—270° (メタノール)、塩化鉄反応緑紫色、臭素を脱色し、メトオキシ基はない。分析値より分子式は C₁₀H₈O₄ に一致する。UV スペクトルは 249, 257, 295.5 mμ に極大を有し、核磁気共鳴 (NMR) では 3.82 τ に γ-pyrone proton に基づく singlet, 3.80, 3.64 τ にそれぞれ1個の double bond proton に基づく doublet (*J*=2 cps) がみられ、後者の一対の doublet は芳香環のメタ位の proton と思われる。その他 7.88 τ に1個のメチル基に基づく singlet が存在する。本品は無色針状晶 mp 134—136° の diacetate を与える。また本 aglycone をカリ熔融し、フェノール部は PPC により phloroglucinol であることを確認した。

以上の所見より aglycone は 2-methyl-5,7-dihydroxychromone が予想され、合成により得た 2-methyl-5,7-dihydroxychromone (noreugenin)³⁾ と IR スペクトル, 混融などの比較の結果同一物であることを確認した。したがって本配糖体は 2-methyl-5,7-dihydroxychromone (noreugenin) diglucoside である。なお糖の結合位置については本配糖体の塩化鉄反応濃紫色であること、また UV スペクトルにおける塩化アルミニウム, 酢酸ナトリウムの添加によるシフト⁴⁾ の状況から 5 位 OH は明白であり、7 位配糖体であることになる。

1) 第30報: 森田直賢, 清水岑夫, 竹崎孝行, 薬誌, 88, 1277 (1968).

2) Location: Gohuku, Toyama.

3) E. Fujita, T. Fujita, T. Suzuki, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 15, 1682 (1967).4) R.M. Horowitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 6511 (1957); L. Jurd, R.M. Horowitz, *J. Org. Chem.*, 22, 1618 (1957).

以上の所見より本配糖体は noreugenin-7-diglucoside で、まだ天然界に見出されていない新物質であることから staphylin と命名した。

実 験 の 部⁵⁾

Staphylin (I) の抽出および性状 生の葉 7.57 kg を MeOH で 3 回温浸抽出、MeOH を留去後残渣を熱湯で処理し、滷液を AcOEt で抽出する。AcOEt エキスを MeOH から再結晶、無色微細針晶 mp 248—251°, 収量 0.05%。Mg+HCl→(-), Zn+HCl→(-), FeCl₃→濃紫色, UV 照射により褐色螢光を有する。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ): 250 (4.30), 257 (4.33), 288 (3.82), 320 (3.58); AlCl₃ 添加: 257.5 (4.32), 265 (4.36), 303 (3.70), 368.5 (3.45); AcONa 添加: shift しない。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3480 (-OH), 1640 (C=O), 1605 (>C=C<). Anal. Calcd. C₂₂H₂₈O₁₃·H₂O: C, 50.98; H, 5.38. Found: C, 51.24; H, 5.16.

I の Acetyl 化 I 62 mg を Ac₂O 7 ml, AcONa 133.7 mg でアセチル化すると無色針状晶 mp 134—137° を得。

I の加水分解 I 112 mg に 10% H₂SO₄ を加え、直火上 1 hr 煮沸し、冷後水を加え、析出物をろ取。Aglycone 43 mg (38.9%) を得。MeOH から再結晶すると淡黄色プリズム状晶 (II) mp 269—270°. FeCl₃→緑紫色, Br₂ を脱色する。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ): 249 (4.20), 257 (4.22), 295.5 (3.84). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3200—2800 (chelated OH). NMR⁶⁾ (6% solution in Me₂SO) τ : 3.82 (1H, singlet C₃-H), 3.80 (1H, doublet, $J=2$ cps, C₆-H), 3.64 (1H, doublet, $J=2$ cps, C₈-H), 7.88⁷⁾ (3H, singlet, CH₃). Anal. Calcd. C₁₀H₈O₄: C, 62.50; H, 4.20. Found: C, 62.43; H, 4.33.

糖部 PPC Rf 0.26 (BuOH—AcOH—H₂O=4:1:2, glucose 0.265); 0.35 (75% PhOH, glucose 0.35).

II の Acetyl 化 II 20 mg を pyridine 1 ml に溶解し, Ac₂O 1 ml を加えて水浴上 2 hr 加温, 少量まで減圧濃縮し, 水中に注入すると結晶析出, MeOH より再結晶。無色針状晶 mp 134—136°. Anal. Calcd. C₁₄H₁₂O₆: C, 60.87; H, 4.35. Found: C, 61.00; H, 4.28.

II のカリ熔融 II 50 mg を KOH 1.5 g, H₂O 0.5 ml と常法にしたがってカリ熔融し, phenol 部より褐色エキスを得。松材反応→赤紫色。Rf (呈色ジアゾ試薬) 0.65 (60% AcOH, phloroglucinol 0.65); 0.70 (BuOH—AcOH—H₂O=4:1:2, phloroglucinol 0.70).

2-Methyl-5,7-dihydroxychromone の合成⁸⁾ i) 2-Methyl-3-acetyl-5,7-diacetoxychromone (III)——2,4,6-Trihydroxyacetophenone 2.5 g, Ac₂O 12.1 ml, AcONa 4.2 g を油浴上 170—180° で 6 hr 加熱還流する。冷後析出する黄色結晶をろ取し, MeOH から再結晶。黄色針状晶 mp 124—127°.

ii) 2-Methyl-3-acetyl-5,7-dihydroxychromone (IV)——III 1 g を dil. HCl 20 ml に加え, 2—3 hr 加熱する。黄色結晶は徐々に加熱するにつれて膚色に変化する。反応終了後水を加え, 析出した結晶をろ取し, MeOH から再結晶。無色針状晶 mp 245—247°. FeCl₃→褐色。

iii) 2-Methyl-5,7-dihydroxychromone——IV 200 mg をアセトン 50 ml に熱時溶解し, 10% Na₂CO₃ 溶液 5 ml を加えて 2 hr 加熱還流する。アセトンを留去後 dil. HCl で中和すると結晶析出。MeOH より再結晶。無色針状晶 mp 274—275°, FeCl₃→緑紫色, Anal. Calcd. C₁₀H₈O₄: C, 62.50; H, 4.20. Found: C, 62.28; H, 4.08.

謝辞 終わりに本研究に際し協力を得た学生 稲葉礼子, 水野孝一, 熊田 修の諸君, 元素分析, NMR の測定をして頂いた本学 森腰正弘, 高見春男の阿氏にあわせて謝意を表する。

5) 融点はすべて未補正。

6) 内部標準として TMS 使用。

7) 溶媒ピリジン。

8) Ch. Bheemasankara Rao, V. Krishna Murty, T.V. Padmanabha Rao, V. Venkateswarlu, *Chem. Abstr.*, **62**, 1624 (1965).