シャシャンボ *Vaccinium bracteatum* THUNB. の成分研究 (第 2 報¹⁾) 花の成分,
特に新イリドイド配糖体 Vaccinoside の構造について²⁾

榊原仁作, 貝谷トヨ, 安江政一
名古屋市立大学薬学部³⁾

Studies on the Constituents of *Vaccinium bracteatum* THUNB. II.¹⁾ On
the Constituents of the Flowers, particularly on the Structure
of Vaccinoside, a New Iridoid Glycoside²⁾

JINSAKU SAKAKIBARA, TOYO KAIYA and MASAITI YASUE
Faculty of Pharmaceutical Sciences, Nagoya City University³⁾

(Received April 13, 1972)

Dried flowers of *Vaccinium bracteatum* THUNB. were extracted with benzene and methanol. From the benzene extract were isolated hydrocarbons, aldehydes, friedelin, alcohols, ursolic acid (containing a small quantity of oleanolic acid), and maslinic acid (containing a small quantity of 2 α -hydroxyursolic acid). From the methanol extract were obtained ursolic acid, *p*-coumaric acid, β -sitosteryl β -D-glucoside, mixture of fructose and glucose, orientin, isoorientin, shikimic acid, monotropein, and a new iridoid glycoside named vaccinoside (I). The structure of I was elucidated as 10-(*p*-hydroxy-*trans*-cinnamoyl)monotropein through the scheme shown in Fig. 1.

シャシャンボは初夏総状花序を成葉のわきに出し、つぼ状長鐘形の白色の花を下垂する。7 月上旬名古屋市内で採集した花を乾燥後、ベンゼン、ついでメタノールで熱抽出し、成分の検索を行なった。

ベンゼンエキスを Chart 1 に従って処理した。すなわちヘキサンで連続抽出し、可溶部と不溶部にわけ、可溶部をシリカゲルカラムクロマトにかけ、ヘキサン溶離部から高位直鎖飽和炭化水素を、ベンゼン溶離部から高位直鎖飽和アルデヒド, friedelin および高位直鎖飽和アルコールを得た。炭化水素はそのまま、アルデヒドは水素化リチウムアルミニウムで還元後アセチル化してアルコールアセテートとして、アルコールはアルコールアセテートとして、それぞれガスクロマトグラフィー (GLC) で調べた。いずれも同族体数種の混合物であり、それらの面積強度から概算の含量を調べてアルデヒドおよびアルコールの含量とした。Friedelin は赤外線吸収スペ

Chart 1

- 1) 安江政一, 板谷元一, 大島秀之, 舟橋正一, シャシャンボ *Vaccinium bracteatum* THUNB. 葉の成分研究 I; 薬誌, 85, 553 (1965) を本研究の第 1 報とする。
- 2) 日本生薬学会武庫川大会, 1970 年 10 月 (西宮) 講演, 日本薬学会東海支部例会, 1971 年 6 月 (岐阜) 講演。
- 3) Location: Tanabe-dori, Mizuho-ku, Nagoya.

クトル (IR) および GLC により標品と同定した。ヘキサン不溶部はシリカゲルカラムクロマトにかけて分離して 2 種類の triterpenoid の結晶を得た。10—20% 酢酸エチル含有ベンゼンで溶出する部分から得た結晶はエタノールから再結晶すると mp 294—295.5° となり, IR は ursolic acid に一致した。天然では oleanolic acid との混合物である場合が多いので粗結晶をメチル化して GLC で調べたところ少量の oleanolic acid を含むことがわかった。70% 酢酸エチル含有ベンゼンで溶出する結晶はメチル化して精製すると IR は methyl maslinate に一致した。天然ではしばしば 2 α -hydroxyursolic acid を伴っているので methyl ester diacetate に誘導して GLC を行なった結果 2 α -hydroxyursolic acid を少量含むことがわかった。

メタノールエキスを Chart 2 に従って処理した。すなわち濃縮後同量の水を加え, 酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層をシリカゲルカラムクロマトにかけ, 10% 酢酸エチル含有ベンゼンで溶出する部分は薄層クロマトグラフィー (TLC) により ursolic acid と推定した。20—40% 酢酸エチル含有ベンゼンで溶出する部分からは *p*-coumaric acid を得, 標品と同定した。酢酸エチルのみで溶出する部分からは β -sitosteryl β -D-glucoside を得, 標品と同定し, 加水分解により β -sitosterol と glucose を確認した。10% メタノール含有酢酸エチル溶出部分はポリアミドで再クロマトを行なった。水溶出部分からはアメ状物質を得, ペーパークロマトグラフィー (PPC) で fructose と glucose を検出し, 常法により osazone を合成して確認した。水-メタノール (1:1) 混液で溶出する部分は PPC により 2 つの flavonoid に分離した。これは C-glycosyl flavonoid, orientin および isoorientin と同定した。メタノールエキスを酢酸エチルで抽出した水層は活性炭カラムクロマトを行ない水溶出部分からは shikimic acid を得, メチル化して methyl shikimate の標品と比較同定した。30% メタノール溶出部分からは iridoid 配糖体の monotropein の結晶を得, 標品と同定した。メタノールのみで溶出する部分からは, 乾燥花からの収率 0.9% で微細結晶を得た。これをシリカゲルカラムに吸着させ, クロロホルムとメタノールの混合溶媒で展開して精製すると mp 150—153°, $[\alpha]_D^{25} -75.2^\circ$ ($c=1.0$, H₂O), C₂₅H₂₈O₁₃·H₂O となり, 後記のように新 iridoid 配糖体であることがわかったので植物学名より vaccinoside(I)⁴⁾ と命名した。

Chart 2

I を 1% 水酸化カリウム液で加水分解すると monotropein と *trans*-*p*-coumaric acid が得られるので, I はこの両者がエステル結合したものと考えられる。Monotropein の *p*-coumaric acid ester については, 井上⁵⁾がシャシャンボ葉からやや不純な状態で単離したとの講演発表があるが構造についての報告はないので I について以下の実験を行なって構造を決定した。

すなわち I の核磁気共鳴スペクトル (NMR) で *p*-coumaric acid のオレフィン水素は δ 6.14 ppm と 7.46 ppm にそれぞれ 1H 分ずつ 16.0 Hz の結合定数をもつ二組の二重線として現われているので, *p*-coumaric acid は配糖体の状態で *trans* 配置をもつことが明らかである。I を常法により無水酢酸とピリジンでアセチル化すると,

4) J. Sakakibara, T. Kaiya, M. Yasue, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **19**, 1979 (1971).

5) 井上博之, 十倉一也, 黒川監子, 第 24 回日本薬学会大会, 1967 年 4 月 (京都) 講演要旨集 p 498.

pentaacetate (II), mp 110—112°, $C_{35}H_{38}O_{18} \cdot 1/2 H_2O$ を与える. また過ヨウ素酸酸化に対しては monotropein は 3 モルのメタ過ヨウ素酸を消費するのにに対して, I は同一条件下で 2 モルしか消費しない. これらの実験からエステル結合の位置として monotropein の 6 ケの水酸基, すなわち 8 位, 10 位, 2' 位, 3' 位, 4' 位, 6' 位のうち, アセテートのアセチル基の数から 8 位の 3 級水酸基は遊離のまま存在するものと考えられ, 一方過ヨウ素酸消費量から 3' 位および 6' 位が除外されるので, アグリコン部分の 10 位 1 級水酸基か, 糖部分の 2' 位, 4' 位の 2 級水酸基のうちのいずれかである.

I にジアゾメタンを作用させると dimethyl 体 (III), mp 139—141°, $C_{27}H_{32}O_{13} \cdot H_2O$ になるが, これを pH 5 のクエン酸緩衝液中 37° で emulsin を作用させて加水分解を行なった後, 反応液をエーテル抽出し, エーテル層をシリカゲルカラムに吸着させ, ペンゼン-酢酸エチル混液で展開して精製した. このものは種々展開条件を変えても TLC 上単一スポットを示すが結晶化は困難であった. その油状物質の NMR を測定すると糖部分のシグナルは消失しているが, イリドイド部分のシグナルとともに δ 6—8 ppm に *p*-methoxycinnamoyl 基にもとづくシグナルを示すことから *p*-coumaric acid はアグリコン部分の 10 位に結合していることが明らかである. な

Fig. 1

6) 安江政一, 榊原仁作, 伊奈郊二, 薬誌, **91**, 138 (1971).

7) M.L. Wolfrom, D. E. Pletcher, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1151 (1940).

おエーテル抽出母液からは glucose を検出した。Monotropein の 10 位水酸基のつけ根の 2 個の proton が NMR において δ 3.67 ppm に認められるのに対し、アシル化した pentaacetylmonotropein ではこの proton が δ 4.23 ppm へ低磁場シフトしている⁶⁾ ことと関連して、I の NMR でアシルオキシ基のつけ根と考えられる proton のシグナルが δ 4.23 ppm に 2H 分認められることも *p*-coumaric acid の結合位置が 10 位であることを支持するものである。

一方 I にピリジン中イソシアン酸フェニルを作用させると mp 196—197° の板状晶が得られ、このものは元素分析値から vaccinoside の tetracarbanilate, $C_{53}H_{48}O_{17}N_4$ (IV) である。この IV をメタンスルホン酸、メタノールでメタノリシスさせると β -methyl D-glucoside tetracarbanilate (V) を生じ、この V は β -methyl D-glucoside から文献⁷⁾ にしたがって合成した標品と同定出来たので *p*-coumaric acid はさきの推定通り糖部分には結合していないことがさらに確実になった。

以上の実験結果から vaccinoside (I) の構造を 10-(*p*-hydroxy-*trans*-cinnamoyl)monotropein と結論した。

実 験 の 部

融点はすべて微量融点測定装置 (Mitamura Riken) によって測定した未補正值である。旋光度は OR-10 spectrometer (Yanaco), IR は IR-S および IR-E spectrometer (いずれも Jasco) により測定した。GLC は JGC 1100 (Jeol) を用い、carrier gas は N_2 , detector は FID を用いて測定した。NMR は JNM-4H-100 (Jeol) および A-60-A (Varian) を用い、tetramethylsilane, sodium 2,2-dimethyl-2-silapentane-5-sulfate を内部基準として測定した。また NMR の記載は次の略号によった。s=singlet, d=doublet, t=triplet, dd=double doublet, m=multiplet, br=broad. column chromatography の SiO_2 は Kieselgel 0.05—0.2 mm (Merck) を用いた。PPC のろ紙は No. 53 (Toyo Roshi) を用いて行なった。

シャシャンボ花の抽出 1970 年 7 月上旬、名古屋市内で採集した花約 10 kg を熱風乾燥器で乾燥、約 2.6 kg となる。これを C_6H_6 で 6 回熱抽出し、全液を乾固して 138 g のエキスを得た。 C_6H_6 抽出残渣を MeOH で 5 回熱抽出し、抽出液を減圧濃縮してエキスとした。

ベンゼンエキスの処理 ベンゼンエキス 138 g を連続抽出器に入れ hexane で熱抽出し、hexane 可溶部 60 g を得た。これを SiO_2 に吸着させ、始め hexane 次に C_6H_6 で展開し 500 ml ずつ分取、hexane 溶出部を画分 1, C_6H_6 溶出部のフラクション No. 1—2 を画分 2, No. 3—6 を画分 3, No. 7—22 を画分 4 とする。hexane 不溶部は SiO_2 600 g に吸着させ、 SiO_2 800 g 上に積層して C_6H_6 -EtOAc 混液で溶出させた。10—20% EtOAc 溶出部分から画分 5 を、70% EtOAc 溶出部分から画分 6 を分取した。

Hydrocarbons 画分 1 から粗結晶 3.1 g を得。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 730, 720. [Mass Spectrum: 464 ($C_{33}H_{68}$), 436 ($C_{31}H_{64}$), 408 ($C_{29}H_{60}$). GLC^{8a)}: (standard *n*- $C_{28}H_{58}$) *n*- $C_{21}H_{44}$ 1.5%,⁹⁾ 9.8 min¹⁰⁾; *n*- $C_{23}H_{48}$ 1.6%, 16.2 min; *n*- $C_{25}H_{52}$ 0.6%, 24.4 min; *n*- $C_{27}H_{56}$ 1.4%, 34.0 min; *n*- $C_{29}H_{60}$ 52.7%, 45.8 min; *n*- $C_{30}H_{62}$ 3.8%, 49.6 min; *n*- $C_{31}H_{64}$ 29.1%, 56.0 min; *n*- $C_{32}H_{66}$ 2.3%, 60.6 min; *n*- $C_{33}H_{68}$ 7.2%, 68.4 min.

Aldehydes 画分 2 を SiO_2 カラムクロマトに付し、hexane 溶出部分をとる。粗結晶 13.3 g. hexane から再結晶。Shift 反応陽性。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 1735 (C=O), 730, 720 (CH). NMR $\delta_{ppm}^{CDCl_3}$ (57°): 2.43—2.23 (2H, m, $-CH_2CHO$), 9.72 (1H, t, $J=1.5$ Hz, CH_2CHO).

LiAlH₄ による還元¹¹⁾—Aldehyde に tetrahydrofuran および LiAlH₄ を加え 1 hr 還流。一夜放置後、2% H₂SO₄ を加えて分解し、ether 抽出。Ether 抽出液を集め ether 留去後 C_6H_6 に溶解し SiO_2 カラムを通した後、常法により Ac₂O, C_5H_5N によりアセチル化する。GLC^{8b)}: (standard *n*- $C_{24}H_{49}OAc$) *n*- $C_{16}H_{33}OAc$ 3.5%,⁹⁾ 5.2 min¹⁰⁾; *n*- $C_{18}H_{37}OAc$ 13.3%, 8.4 min; *n*- $C_{20}H_{41}OAc$ 6.9%, 15.2 min; *n*- $C_{22}H_{45}OAc$ 16.4%, 23.2 min; *n*- $C_{24}H_{49}OAc$ 17.2%, 32.4 min; *n*- $C_{26}H_{53}OAc$ 4.9%, 42.0 min; *n*- $C_{28}H_{57}OAc$ 5.7%, 52.4 min; *n*- $C_{30}H_{61}OAc$ 25.0%, 62.8 min; *n*- $C_{31}H_{63}OAc$ 4.0%, 67.0 min; *n*- $C_{32}H_{65}OAc$ 3.1%, 71.8 min.

Friedelin 画分 3 から粗結晶 50 mg を得。Hexane- C_6H_6 (1:1) に溶解して silicic acid (Mallinckrodt) カラ

8) a) column: 10% SE-30 on 60—80 mesh Chromosorb W, 200—295° (1°/min); b) column: 10% SE-30 on 60—80 mesh Chromosorb W, 200—280° (1°/min); c) column: 3% JXR on 60—80 mesh Chromosorb W, 260°; d) column: 10% SE-30 on 60—80 mesh Chromosorb W, 255°; e) column: 3% SE-52 on 60—80 mesh Chromosorb W, 250°; f) column: 2% XE-60 on 60—80 mesh Chromosorb W, 230°; g) column: 3% JXR on 60—80 mesh Chromosorb W, 210°; h) column: 3% SE-52 on 60—80 mesh Chromosorb W, 140.

9) 面積強度からの概算含有比。

10) Retention time.

11) F. Radler, D.H.S. Horn, *Aust. J. Chem.*, **18**, 1068 (1965).

ムを通して精製。無色針状晶 13 mg を得る。IR GLC^{8d)} (6.7 min¹⁰⁾) において標品の friedelin と一致した。

Alcohols 画分 4 から粗結晶 4 g を得。C₆H₆ から再結晶。無色板状晶。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3300 (OH), 730, 720 (CH). 常法によりアセチル化し, C₆H₆-MeOH (1:1) から再結晶。無色板状晶。GLC^{8d)}: (standrd *n*-C₂₄H₄₉OAc) *n*-C₂₆H₅₃OAc 3.2%, 10.4 min¹⁰⁾; *n*-C₂₇H₅₅OAc 0.1%, 15.2 min; *n*-C₂₈H₅₇OAc 16.7%, 16.4 min; *n*-C₂₉H₅₉OAc 1.5%, 21.2 min; *n*-C₃₀H₆₁OAc 49.7%, 26.4 min; *n*-C₃₁H₆₃OAc 1.1%, 34.0 min; *n*-C₃₂H₆₅OAc 22.1%, 42.0 min; *n*-C₃₃H₆₇OAc 0.8%, 53.2 min; *n*-C₃₄H₆₉OAc 4.8%, 66.0 min.

Ursolic Acid 画分 5 から粗結晶 57.8 g を得。EtOH から再結晶。mp 294—295.5°. IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3440 (OH), 1690 (C=O). Ursolic acid と IR 一致。粗結晶を常法により CH₂N₂ で methyl ester にして GLC^{8e)} を行なったところ少量の olenolic acid (74.8 min¹⁰⁾) を含む, ursolic acid (82.0 min¹⁰⁾) であることがわかった。

Maslinic Acid 画分 6 から粗結晶 1.6 g を得。TLC は maslinic acid に一致。遊離の状態では精製が困難なので CH₂N₂ で methyl ester として, C₆H₆ から再結晶すると methyl maslinate¹²⁾ と IR 一致。粗 methyl ester を Ac₂O, で C₅H₅N アセチル化して GLC^{8f)} を行なったところ少量の 2 α -hydroxyursolic acid (22.5 min¹⁰⁾) を含む maslinic acid (24.3 min¹⁰⁾) であることがわかった。

メタノールエキスの処理 メタノールエキシに等量の H₂O を加え, EtOAc で 3 回抽出, EtOAc 層は SiO₂ 200 g に吸着させ, SiO₂ 500 g 上に積層してカラムクロマトを行なった。10% EtOAc in C₆H₆ 溶出部分を画分 7, 20—40% EtOAc in C₆H₆ 溶出部分を画分 8, EtOAc 溶出部分を画分 9, 10% MeOH in EtOAc 溶出部分を画分 10 として分取した。画分 7 からは粗結晶 3.5 g を得, TLC で画分 5 と一致したので両者を合せて処理した。水層は活性炭カラムを通し, H₂O 溶出部分を画分 11, 30% MeOH 溶出部分を画分 12, MeOH 溶出部分を画分 13 とした。

***p*-Coumaric Acid** 画分 8 から粗結晶 1.2 g を得。H₂O から再結晶。無色針状晶。mp 209—213. Anal. Calcd. C₉H₈O₃: C, 65.85; H, 4.91. Found: C, 66.00; H, 5.00. *p*-coumaric acid の標品と混融, IR において一致。

β -Sitosteryl β -D-Glucoside 画分 9 から粗結晶 1.8 g を得。CHCl₃-MeOH 混液から再結晶。無色柱状晶, mp 294—297° (decomp). Anal. Calcd. C₃₅H₆₀O₆: C, 72.87; H, 10.48. Found: C, 72.59; H, 10.53.

Acetate——常法により Ac₂O, C₅H₅N でアセチル化し, C₆H₆-AcOEt (7:3) 混液に溶解し SiO₂ カラムを通して精製。CHCl₃-MeOH から再結晶。無色針状晶, mp 172—174°. Anal. Calcd. C₄₃H₆₈O₁₀ tetraacetyl- β -sitosteryl β -D-glucoside: C, 69.30; H, 9.20. Found: C, 69.27; H, 9.33. 標品と混融 IR 一致。

加水分解——配糖体 50 mg に conc. HCl 5 ml を加え, 水浴上 1 hr 加熱。H₂O を加えて CHCl₃ 抽出。CHCl₃ 層を集めて溶媒を留去し, MeOH から再結晶, 無色板状晶。11 mg. mp 134—137.5°. β -Sitosterol 標品と混融, IR, GLC^{8g)} (56.0 min¹⁰⁾) において一致。水層を減圧濃縮して PPC を行なう。PPC Rf: 0.41 (C₆H₅OH saturated with H₂O), 0.08 (BuOH: AcOH: H₂O=4:1:5 upper layer). Glucose の標品と一致した。

糖および Flavonoids 画分 10 を polyamide¹³⁾ に吸着させ, 始め H₂O 次に H₂O-MeOH 混液で溶離させた。H₂O 溶離部分からアメ状の糖画分を, 50% MeOH 溶離部分から黄色の flavonoid 画分を得た。

Fructose および Glucose 糖部分は Fehling 試液を還元。PPC Rf: 0.41, 0.50 (C₆H₅OH saturated with H₂O), 0.08, 0.11 (BuOH: AcOH: H₂O=4:1:5 upper layer). それぞれ glucose, fructose の標品に一致。常法により osazone を合成, dil. MeOH から再結晶。黄色針状晶。mp 209—210° (decomp). Anal. Calcd. C₁₈H₂₂O₄N₄: C, 60.32; H, 6.19; N, 15.63. Found: C, 60.52; H, 6.20; N, 15.35. Glucosazone の標品と混融, IR において一致した。

Orientin と Isoorientin Flavonoid 画分は PPC により 2 個のスポットを示す。PPC Rf: 0.13, 0.34 (15% AcOH), 0.52, 0.69 (C₆H₅OH saturated with H₂O). Orientin, isoorientin に一致。カラムクロマトによる分離は困難なのでその一部を PPC (15% AcOH) にかき, 対応するスポットの部分を取り MeOH で抽出して結晶を得た。Rf 値の小さいスポットを示すものは orientin 大きい Rf 値を示すものは isoorientin と IR において一致した。

Shikimic Acid 画分 11 から粗結晶 3.8 g を得。MeOH から再結晶, 無色微細結晶。mp 178—181°. 常法により CH₂N₂ でメチル化, EtOAc-MeOH 混液から再結晶。無色針状晶。mp 114—116°. Anal. Calcd. C₈H₁₂O₅: C, 51.06; H, 6.43. Found: C, 50.97; H, 6.49. Methyl shikimate の標品と混融, IR において一致。

Monotropein 画分 12 から粗結晶 3.5 g を得た。MeOH から再結晶, 無色針状晶。mp 158—160° (decomp). Anal. Calcd. C₁₆H₂₂O₁₁·CH₃OH: C, 48.34; H, 6.20. Found: C, 48.09; H, 6.39. Monotropein の標品と混融, IR において一致。NaIO₄ 消費量: 2.96 mole.

Vaccinoside (I) 画分 13 から粗結晶 25.1 g を得た。SiO₂ カラムに吸着させ, CHCl₃-MeOH (8:2) 混液を流して精製。無色微細結晶。mp 150—153°. $[\alpha]_D^{25}$ -75.2° (*c*=1.00, H₂O). Anal. Calcd. C₂₅H₃₈O₁₃·H₂O: C, 54.15; H, 5.45. Found: C, 54.32; H, 5.47. IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3400—3200, 1685 (C=O), 1605 (C=C). NMR $\delta_{\text{ppm}}^{\text{D}_2\text{O}}$: 2.68 (1H, dd, *J*=2.0, 8.0 Hz, C⁹-H), 4.23 (2H, br-s, C¹⁰-H), 5.67—5.74 (2H, C¹-H, C⁷-H), 6.14 (1H, d, *J*=

12) 安江政一, 榊原仁作, 貝谷トヨ, 薬誌, 90, 1174 (1970); *idem, ibid.*, 91, 1200 (1971).

13) Polyamide C-200 (Wako).

16.0 Hz, Ar-CH=CH-, *trans*), 6.22—6.28 (1H, m, C⁶-H), 6.82 $\left(2\text{H, d, } J=9.0 \text{ Hz, RO-} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{H} \end{array} \text{-CH=}, 7.32 \right.$

$\left. \left(2\text{H, d, } J=9.0 \text{ Hz, RO-} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{H} \end{array} \text{-CH=}, 7.46 \text{ (1H, d, } J=16.0 \text{ Hz, Ar-CH=CH-, } \textit{trans}), 7.47 \text{ (1H, d, } J=1.0 \right.$

Hz, C³-H), NaIO₄ 消費量: 1.95 mole.

I のアルカリ加水分解 I 300 mg に 1% KOH 10 ml を加え一夜放置, 反応液を Amberlite CG-120 (5 g) を通してアルカリを除き, 流出液を減圧乾固して ether 可溶部と不溶部にわけける.

Monotropein—Ether 不溶部を MeOH から再結晶, 84 mg を得. mp 157—158° (decomp). *Anal.* Calcd. C₁₆H₂₂O₁₁·CH₃OH: C, 48.34; H, 6.20. Found: C, 47.94; H, 6.20. NMR $\delta_{\text{ppm}}^{\text{D}_2\text{O}}$ 2.72 (1H, dd, $J=2.0, 9.0$ Hz, C⁹-H), 3.67 (2H, s, C¹⁰-H), 5.64 (1H, d, $J=2.0$ Hz, C¹-H), 5.71 (1H, dd, $J=2.0, 6.0$ Hz, C⁷-H), 6.27 (1H, dd, $J=2.5, 6.0$ Hz, C⁶-H), 7.44 (1H, d, $J=1.5$ Hz, C³-H). Monotropein の標品と混融, IR, NMR において一致.

***p*-Coumaric Acid**—Ether 可溶部を H₂O から再結晶. 無色針状晶, 34.5 mg. mp 212—214°. *Anal.* Calcd. C₉H₈O₃: C, 65.85; H, 4.91. Found: C, 65.94; H, 4.85. *p*-Coumaric acid の標品と混融, IR において一致.

Pentaacetylvaccinoside (II) I を常法により Ac₂O, C₅H₅N でアセチル化, SiO₂ カラムに吸着させ, EtOAc—MeOH (9:1) 混液を流して精製, 無色微細結晶. mp 110—112°. *Anal.* Calcd. C₃₅H₃₈O₁₈·1/2 H₂O: C, 55.63; H, 5.20. Found: C, 55.45; H, 5.14. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3560—3360 (OH), 1765 (C=O), 1705 (C=O), 1605 (C=C), 1215 (C-O).

Dimethylvaccinoside (III) I を常法により CH₃N₂ でメチル化, SiO₂ カラムに吸着させ CHCl₃—MeOH (9:1) 混液を流して精製. 無色微細結晶. mp 139—141°. *Anal.* Calcd. C₂₇H₃₂O₁₃ H₂O: C, 55.67; H, 5.88. Found: C, 55.57; H, 5.77. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 1705 (C=O), 1695 (C=O), 1605 (C=C). NMR $\delta_{\text{ppm}}^{\text{CDCl}_3+\text{d}_4\text{-DMSO}}$: 2.70 (1H, m, C⁹-H), 3.32 (3H, s, OCH₃), 3.68 (3H, s, OCH₃), 4.23 (2H, br-s, C¹⁰-H), 7.15—7.20 (2H, C¹-H, C⁷-H),

6.14 (1H, dd, $J=2.5, 6.0$ Hz, C⁶-H), 6.27 (1H, d, $J=16.0$ Hz, Ar-CH=CH-, *trans*), 6.82 $\left(2\text{H, d, } J=8.5 \text{ Hz, } \right.$

RO- $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{H} \end{array}$ -CH=), 7.42 $\left(2\text{H, d, } J=8.5 \text{ Hz, RO-} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{H} \end{array} \text{-CH=}, 7.58 \text{ (1H, d, } J=16.0 \text{ Hz, Ar-CH=CH-, } \textit{trans}), \right.$

7.38 (1H, d, $J=1.0$ Hz, C³-H).

III の Emulsin による加水分解 III 300 mg を H₂O 20 ml に溶解しておき, emulsin 20 mg を 1.5% disodium hydrogen citrate 溶液に溶解した液 10 ml を加え, 37° に保つ, 24 時間毎に emulsin 5 mg ずつ 4 回追加, 反応液を ether 抽出し, ether 層を SiO₂ カラムに吸着させ, C₆H₆—EtOAc (7:3) 混液を流して精製, 淡黄色アメ状物質を得た. このものは展開条件を変えても TLC 上 one spot を示すが種々の溶媒による結晶化は困難であった. NMR $\delta_{\text{ppm}}^{\text{CDCl}_3+\text{d}_4\text{-DMSO}}$: 2.42—2.64 (1H, m, C⁹-H), 3.74 (6H, s, -OCH₃ 2), 4.23 (2H, s, C¹⁰-H), 5.18 (1H, d, $J=8.0$ Hz, C¹-H), 5.71 (1H, dd, $J=2.0, 6.0$ Hz, C⁷-H), 6.13 (1H, dd, $J=2.0, 6.0$ Hz, C⁶-H), 6.30 (1H, d,

$J=16.0$ Hz, Ar-CH=CH *trans*), 6.87 $\left(2\text{H, d, } J=8.0 \text{ Hz, RO-} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{H} \end{array} \text{-CH=}, 7.56 \left(2\text{H, d, } J=8.0 \text{ Hz, RO-} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{H} \end{array} \text{-CH=}, \right.$

CH=), 7.68 (1H, d, $J=16.0$ Hz, Ar-CH=CH-, *trans*). Ether 抽出母液の水不溶部を除去. Amberlite CG-400

および Amberlite CG-120 のカラムを通して無機塩を除く. 流出液を減圧濃縮後, 常法により TMS 化を行ない, GLC^(8h) を行なった (22.8 min, 38.8 min.¹⁰⁾) ところ glucose に一致した.

Vaccinoside Tetracarbanilate (IV) I 300 mg を C₅H₅N 5 ml に溶解し, C₆H₅NCO 1 ml を加え, 50° に 3 hr 保つ, 氷冷下反応液に MeOH 1 ml を加え室温に 20 min 放置後減圧下溶媒を留去し, 残渣を CHCl₃ に溶解し, 不溶物を除き, SiO₂ カラムクロマトを行なって CHCl₃—MeOH (9:1) 溶出部分 (101 mg) を MeOH から再結晶. 無色板状晶. mp 196—197°. *Anal.* Calcd. C₅₃H₄₈O₁₇N₄: C, 62.84; H, 4.78; N, 5.53. Found: C, 62.83; H, 5.00; N, 5.88.

Methyl β -D-Glucoside Tetracarbanilate (V) IV 195 mg を $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{MeOH}$ (1:10) に溶解し, 60° に 24 hr 放置. 冷後 EtOAc と 10% KHCO_3 を加え, EtOAc 層を分取, 濃縮後 SiO_2 カラムクロマトにかける. C_6H_6 -EtOAc (8:2) 溶出部分 (18 mg) を acetone から再結晶. 無色針状晶. mp $214-218^\circ$. Methyl β -D-glucoside から合成⁷⁾ した methyl β -D-glucoside tetracarbanilate [mp $217-220^\circ$. Anal. Calcd. $\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{O}_{10}\text{N}_4$: C, 62.67; H, 5.07; N, 8.35. Found: C, 62.33; H, 5.09; N, 8.20] と混融, IR, TLC において一致した.

謝辞 本研究について有益な御助言を賜った京都大学 井上博之博士に厚く感謝いたします. また実験の一部は鳥山卓三氏に協力して頂き, 元素分析は本学総合機器分析施設 坂 民枝, 伊藤節子氏に施行して頂いた. NMR 測定は東京理科大学薬学部 梅沢文輔博士, 静岡大学農学部 伊奈和夫博士, 各古屋大学工学部 兼松顕博士, MS 測定は千葉大学薬学部 石井 永博士の御厚意によった. 以上に対して深く感謝いたします.