Epimedium 属植物の成分研究 (第 3 報¹⁾) イカリソウの Lignans

徳岡康雄, 醍醐皓二,^{2a)} 竹本常松^{2b)}
堺化学工業株式会社,^{2a)} 東北大学薬学部^{2b)}

Studies on the Constituents of *Epimedium*. III.¹⁾ Lignoids of *Epimedium grandiflorum* MORR.

YASUO TOKUOKA, KOJI DAIGO,^{2a)} and TSUNEMATSU TAKEMOTO^{2b)}
Sakai Chemical Industry Co, Ltd.^{2a)} and Faculty of Pharmacy, Tohoku University^{2b)}

(Received October 23, 1974)

Four lignoids were isolated from the root of *Epimedium grandiflorum* MORR. (Berberidaceae). One of them, compound A, was identified with (—)-olivil (I). The structures of three new lignoids, compounds C, and D, were established as IV, VI, and X, respectively, from their chemical and spectroscopic evidence.

前報³⁾ においてイカリソウ *Epimedium grandiflorum* MORR. の地下部より新フラボノール配糖体 epimedoside A, epimedoside B および epimedoside C, フラボノール des-O-methyl-β-anhydroicaritin を単離し, それらの構造を明らかにしたことを報告した. その後さらに成分の検索を続け, 新たにリグナン化合物 4 種を単離しそれらの構造を明らかにすることができたのでその経過について報告する.

抽出分離は仙台近郊で採集したイカリソウの地下部を温時メタノールで抽出, 抽出液を濃縮し, これに水を加え, 不溶部と可溶部に分け, 可溶部を酢酸エチルで抽出し, 抽出液をカラムクロマトグラフィーに付し, compound A, compound B, compound C, compound D を単離した.

Compound A (I) は組成 $C_{26}H_{24}O_7$, $[\alpha]_D^{25} -125^\circ$, mp $142-143^\circ$. 無色針状晶. 赤外線吸収 (IR) スペクトルでは水酸基, 芳香核による吸収が認められ, 紫外線吸収 (UV) スペクトルでは 231, 281 mμ に吸収極大が認められ, このことより compound A はリグナン化合物であることを示唆する.

I をピリジン・無水酢酸でアセチル化すると油状物 (II) が得られる. II のマスペクトルでは m/e 502 に分子イオンピークが観察され, II が triacetate であることを示す. また IR で三級水酸基にもとづく吸収が認められる.

II の核磁気共鳴 (NMR) スペクトルでは Table I に示したように 3 個のアセトキシル基, 2 個のメトキシル基が認められる. さらに 4.74 ppm の 1 個分のプロトンは結合定数 7.5 Hz を有し, 二重共鳴法により 2.55 ppm の多重線と coupling しておりさらにこのものが 4.25 ppm の 2 個分のプロトンと coupling していることが明らかになり, II には methylene-methine-methylene の結合が存在している. さらに 2.90 ppm のプロトンは benzyl プロトンと帰属され, これらを総合すると II の部分構造式として A が与えられる. また, I のマスペクトル (Chart 1) で m/e 137, m/e 151 にフラグメントが認められることから, 芳香核にメトキシル基, アセトキシル基が 1 個ずつ存在していることが推定される.

以上のことから, compound A は, 1833 年に pelletier⁴⁾ が *Olea europea* から単離し, 1968 年に Smith⁵⁾ によって構造が明らかにされた (—) olivil ではないかと推測された. そこで compound A の構造を確認するため, I を過剰のジアゾメタンでメチル化して無色針状晶 (III), mp $154-155^\circ$, 組成 $C_{22}H_{28}O_7$ を得た.

1) 日本薬学会第 91 年会で発表, 福岡, 1971 年 4 月.

2) Location: a) 5-Chome-Ebisujimacho-Sakai; b) Aobayama, Sendai.

3) 第 1 報, 第 2 報: 竹本常松, 醍醐皓二, 徳岡康雄, 薬誌, 95, 312 (1975); 徳岡康雄, 醍醐皓二, 竹本常松, 薬誌, 95, 321 (1975).

4) Pelletier, *Am. Chem. Phys.*, 51, 196 (1833).

5) M. Smith, *Tetrahedron Letters*, 1963, 991.

III の NMR スペクトルを, Smith⁶⁾ の報告している (—) olivil dimethyl ether のスペクトルと比較 (Table I) した結果, 良く一致したので compound A は (—) olivil であると結論した.

Compound B (IV) は組成 $C_{22}H_{26}O_8$, 分子量 418 (マスペクトル), $[\alpha]_D^{25} - 72^\circ$, 無色粉末晶で, IR スペクトルでは 3550 cm^{-1} に水酸基, $1730, 1240, 1030\text{ cm}^{-1}$ にアセトキシル基に基づく吸収が認められる.

UV スペクトルでは $231, 282\text{ m}\mu$ に吸収極大が認められ, compound A の吸収と非常に類似している.

以上のことから IV は I のアセチル体であると推定される.

IV をエタノール性水酸化カリウムで加水分解すると, 無色針状晶 (I), mp $142-143^\circ$ を与える, I は IR, UV スペクトル, 混融試験より (—) olivil と同定した.

Compound B は, その組成, 分子量から (—) olivil のモノアセチル化体と考えられる. このことは NMR スペクトル (Table I) で 2.01 ppm にアセトキシル基が 1 個分観察されることから支持される. その位置はアセトキシル基が高磁場にあること, 4.25 ppm にアセトキシル基の根元のプロトンが多重線として観察されることから, 一級水酸基がアセチル化されていると考えられる.

IV をジアゾメタンでメチル化すると, 油状物 (V) を与える. V の NMR スペクトルで 3.80 ppm に 4 個分のメトキシル基が認められる. IV にはフェノール水酸基が 2 個あることを示す. また IV をピリジン無水酢酸でアセチル化するとジアセテート (II) を与える. II は compound A の triacetate と IR, NMR スペクトルが完全に一致する.

以上の事実を総合すると, compound B は (—) olivil monoacetate と結論され, その構造は IV で表わされる.

Compound B は天然から初めて単離され, 文献未記載の新化合物であるので icariresinol と命名する.

Compound C (VI) は旋光度 -34° を有する非晶質の化合物で, 塩化第二鉄反応は陽性である. VI の IR スペクトルにおいて $3400-3250\text{ cm}^{-1}$ に強い水酸基に基づく吸収, $1730, 1430\text{ cm}^{-1}$ にアセトキシル基に基づく吸収が認められる.

UV スペクトルでは $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} \log \epsilon$: $229 (4.61), 219 (4.03)\text{ m}\mu$ に吸収極大が認められ, (—) olivil (I), icariresinol (IV) のそれらと非常に類似しており VI は lignan 化合物であることを示唆する.

VI のピリジン溶媒での NMR スペクトルをみると, 1.98 ppm にアセトキシル基 1 個, $3.68, 3.73\text{ ppm}$ にメトキシル基 2 個分にもとづくシグナルが観察される. さらに $4.0-4.50\text{ ppm}$ にカルビニル水素にもとづくシグナルが 7 個観察される.

このように VI は多数の水酸基を有することから配糖体と推測される. またアセトキシル基が高磁場に認められることから, 芳香核に結合していないものと考えられる.

TABLE I. Proton Magnetic Resonance Spectra (CDCl_3 , 60 MHz)

II	III	Olivil dimethyl ether ⁶⁾	IV	Multiplicity	No. of proton	Assignment
2.02			2.01	s	3	OCOCH_3
2.30				s	6	OCOCH_3
	2.38	2.45		s+m	3	20H+methine
2.55			2.50	s+m	2	OH+methine
2.90	2.95	2.98	2.89	s+br	2	benzyl CH_2
3.80			3.81	s	6	aromatic OCH_3
	3.83	3.88		s	12	aromatic OCH_3
	3.52—4.15	3.51—4.15		m	4	CH_2O
4.25			4.25	m	2	CH_2O
4.74	4.67	4.72	4.55	d	1	OCHR CH
6.80—7.10	6.79—6.98	6.86—7.05	6.70—7.00	m	6	aromatic H

s=singlet; d=doublet; m=multiplet; br=broad

6) A.J. Birch, M. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1964, 2705.

VI のマススペクトルにおいて分子イオンピークは認められないが m/e 418 にかなり強いフラグメントが観察され、これは分子式 $C_{22}H_{26}O_8$ に相当する。これらのことから VI は icariresinol の配糖体であると推定される。

Chart 1

VI を β -glucosidase を含む cellulase で酵素分解すると糖と非糖体が得られる。

糖は常法によって glucose であることを確認した。非糖体はエタノールで再結晶すると mp 142—143° の無色針状晶 (I) が得られる。I は $C_{20}H_{24}O_7$ の組成を有し、IR スペクトル、混融試験の結果 (—) olivil と同定した。

VI の酵素分解で (—) olivil が得られたのは、使用した酵素中に含まれているエステラーゼによって脱アセチル化が起きた結果によるものと考えられる。

VI をピリジン・無水酢酸でアセチル化すると油状物 (VII) が得られる。NMR スペクトルでは 2.00—2.05 ppm にアセトキシル基 5 個、2.18 ppm に芳香核上のアセトキシル基が 1 個観察される。したがって VI には glucose が 1 分子結合して、おりその結合位置は芳香核に存在する。

以上の事実を総合すると compound C は icariresinol mono glycoside であることを示す。

糖の結合位置は次の事実から決定した。すなわち VI を過剰のジアゾメタンでメチル化し、油状物 (VIII) を得。VIII の NMR スペクトルでは 3.64—3.75 ppm にメトキシル基 3 個観察される。VIII を β -glucosidase を含む cellulase で酵素分解すると mp 205—206° の無色針状晶 (IX) を与える。

IX のマスペクトルにおいて、フラン環を有するリグナン化合物のマスペクトルは pelter によって詳細に研究されており、⁷⁾ (—) olivil dimethyl ether (III) の解裂は (i), (ii) の型であると報告している。I, III, IX のマスペクトル (Chart 2) の解裂様式を検討すると、I, IX の base peak は i の解裂から生じていることが明らかであり、したがって IX の basepeak m/e 152 は C_4 における benzyl chain に由来すると解釈される。さらに m/e 153, m/e 163, m/e 180 にフラグメントが認められる。

以上のことから IX で導入されたメチル基の位置は 4'' 位と結論される。なお VIII の酵素分解では VI の場合と同じく脱アセチル化が起っており、glucose の結合位置は 4' 位と結論され、その構造は VI 式で表わされる。

Glucose の結合様式は VII の NMR スペクトルで 5.05 ppm に 1H 相当の二重線 ($J=6$ Hz) が認められ、これは anomeric proton⁸⁾ と解釈され、結合定数の値は隣接炭素上の proton と *trans diaxial* の関係を示すものと考えられ、⁹⁾ glucose は β 配位を有していることになり、先の酵素分解の事実とも一致する。

さらに compound C の分子旋光度は -201° 、アグリコン icariresinol の分子旋光度は -95° であり、その差は -106° となり、これは arbutin (hydroquinone β -glucopyranoside) の分子旋光度 -175° ¹⁰⁾ と同じく負の値を示すことから、glucose は D 系 pyranose 型であると結論される。

以上の事実から、compound C (VI) は icariresinol 4'- β -D-glucopyranoside と結論される。

Compound D (X) は旋光度 -54° を有する油状物であり、薄層は単一のスポットを示す。IR スペクトルでは $3400\text{—}3250\text{ cm}^{-1}$ に強い水酸基に基づく吸収が認められる。UV スペクトルでは $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ ($\log \epsilon$): 229 (4.45), 279 (4.00) μm に吸収極大が認められる。これらのスペクトルは compound C のそれらと非常に類似しており、同じく配糖体であることを示唆する。

X をピリジン溶媒で NMR スペクトルをとると、3.67, 3.73 ppm にメトキシル基、4.0—4.55 ppm にカルビニル水素が観察され、多数の水酸基の存在が認められることから、X が配糖体であるという推定を支持する。

X を β -glucosidase を含む酵素で分解すると糖と非糖体が得られ、糖は常法によって glucose であることを確認した。非糖体はエタノールで再結晶すると mp 142—143° の無色針状晶 (I) を与える、I は IR スペクトルの比較、混融試験から (—) olivil と同定したので、compound D は (—) olivil glucoside であると結論した。

Glucose の結合位置は X のアセチル化体 (VII) が compound C のアセチル化体と IR, NMR スペクトルが完全に一致することから、(—) olivil の 4' 位と結論した。

このことは compound D が compound C のエタノール性水酸化カリウムでケン化して得られる脱アセチル化体と一致することからも支持される。

以上の事実から compound D (X) は (—) olivil-4'- β -D-glucopyranoside と結論される。

7) A. Pelter, A.P. Stainton, M. Barber, *J. Heterocyclic Chem.*, **2**, 256 (1965).

8) B. Casu, M. Reggiani, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 2389.

9) R.U. Lemieux, R.K. Kullnig, H.J. Beinstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6098 (1958).

Chart 2. Fragmentation of I, III and IX

実 験 の 部

融点は未補正, UV スペクトルは Jurd の方法により測定, NMR スペクトルは Hitachi Model R-20, 60 Mcps と Hitachi Model HA-100, 100 Mcps で測定, trimethyl silane (TMS) を内部基準としケミカルシフトは ppm 値で表示した. 略語: s=singlet, d=doublet, t=triplet, br=broad, m=multiplet.

薄層クロマトグラフィー (TLC) は Kieselgel G nach Stahl (Merck) を用い, 120° , 2 hr 加熱乾燥したプレートを使用, 検出は 50% H_2SO_4 をスプレーし加熱発色された. 展開溶媒, AcOEt-MeOH (20:1), ろ紙クロマトグラフィー (PPC) は東洋ろ紙 No. 51 を使用, 発色フタノール酸アニリン試薬を使用, 展開溶媒 $n\text{-BuOH-AcOH-H}_2\text{O}$ (4:1:5).

Compound A (I) の単離 1968 年 8 月宮城県仙台市近郊で採集したイカリソウの地下部を風乾後, 細切した 8 kg を MeOH 30 ml で温時 6 hr 還流を 3 行ない, 溶媒を留去し, MeOH ext. 1.2 kg 得, 抽出残渣に水 4 liter を加え, 可溶部と不溶部に分け, 可溶部を AcOEt 4 liter で抽出, 溶媒を留去, 残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し, ペンゼン- AcOEt (1:1) 溶出部から粗結晶 1.5 g 得, EtOH から再結晶. 無色針状晶, compound A (I), 1.2 g 得. mp $142\text{--}143^\circ$, $R_f=0.80$. $[\alpha]_D^{25} -125^\circ$ ($c=0.25$, MeOH). Anal. Calcd. $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_7$: C, 63.82; H, 6.43. Found: C, 63.52; H, 6.28. Mass Spectrum m/e : 376 (M^+), 239 (M^+-137), 238 (M^+-138), 209 (M^+-167), 180 (M^+-196), 163 (M^+-213), 152 (M^+-224), 151 (M^+-225), 138 (M^+-138), 123 (M^+-253), IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3405 (OH), 1610, 1510 (aromatic $\text{C}=\text{C}$). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $\text{m}\mu$ (log ϵ): 231, (4.44), 281 (3.97).

Compound A (I) のアセチル化, Compound A Triacetate (II) の生成 I 100 mg をピリジン 5 ml に溶かし, Ac_2O 2 ml を加え, 室温で一夜放置後, 水を加えてエーテルで抽出, 水洗, NaSO_4 で脱水後, 溶媒を留去, 残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し精製, 油状物 (II) 90 mg 得.

IR $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 1730 (OCOCH_3), 3400 (OH). Mass Spectrum m/e : 502 (M^+), 460 (M^+-42), 418 (M^+-84), 376 (M^+-126).

Compound A (I) のメチル化, Compound A Dimethyl Ether (III) の生成 I 100 mg を AcOEt 10 ml に

溶かし, CH_2N_2 ether 溶液を加えて, 氷室に 3 日間放置, 反応後溶媒を留去し, 粗結晶 100 mg 得. EtOH から再結晶, 無色針状晶 (III), 90 mg 得, mp 154—155°. *Anal.* Calcd. $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_7 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$: C, 63.84; H, 7.17. Found: C, 63.60; H, 7.23. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400 (OH), 1610, 1510 (aromatic C=C).

Compound B (IV) の単離 AcOEt 抽出残渣から compound A (I) を分離後さらに数回シリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し, ベンゼン-AcOEt (2:1) 溶出部から無色粉末晶 1.2 g 得, このものは TLC で単一スポットを示す. $R_f=0.85$, FeCl_3 (+), $[\alpha]_D^{15} -72$ ($c=0.22$, MeOH). *Anal.* Calcd. $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_8 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$: C, 61.81; H, 6.36. Found: C, 61.48; H, 6.72. Mass Spectrum m/e : 418 (M^+), 281 (M^+-267), 138 (M^+-280), 123 (M^+-295). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 3560 (OH), 1730, 1240, 1030 (OCOCH_3), 1610, 1510 (aromatic C=C). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (log ϵ) $\text{m}\mu$: 231 (4.36), 282 (3.90).

Compound B (IV) のアセチル化, Compound B Diacetate (II) の生成 IV 120 mg をピリジン 5 ml に溶かし, Ac_2O 3 ml を加えて室温一夜放置, 反応液に水を加え, エーテル抽出, 水洗後 Na_2SO_4 脱水, 溶媒を留去, 残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し, ベンゼンで溶出, 油状物 (II) 115 mg 得. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 1730 (OCOCH_3) 3400 (OH). Mass Spectrum m/e : 502 (M^+), 460 (M^+-42), 418 (M^+-84), 376 (M^+-126).

このものは compound A triacetate (II) と IR, NMR スペクトル完全に一致.

Compound B (IV) のメチル化, Compound B Dimethyl Ether (V) の生成 IV 100 mg を AcOEt 8 ml に溶かし, CH_2N_2 ether 溶液を加えて氷室に 4 日間放置, 反応後溶媒を留去, 再結晶を試みるも結晶せず, 油状物 (V) 90 mg 得, TLC で単一スポットを示す. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 3400 (OH), 1730 (OCOCH_3). NMR (CDCl_3 , ppm): 1.98 (3H, s, OCOCH_3), 2.60 (2H, m, OH, methine CH), 2.88 (2H, s, benzyl CH_2), 3.55—3.90 (2H, m, CH_2O), 3.81 (12H, s, $\text{OCH}_3 \times 4$), 4.25 (2H, m, CH_2O), 4.64 (1H, d, $J=7.5$ Hz, OCH_2RCH), 6.65—6.98 (6H, m, aromatic CH).

Compound B (IV) のケン化, Compound A (I) の生成 IV 100 mg を 5% エタノール性 KOH に溶かし室素気流下一夜放置, 反応液に水を加え, エタノール留去. AcOEt で抽出, 水洗, Na_2SO_4 脱水, 溶媒を留去, 残渣 50 mg 得, EtOH から再結晶, 無色針状晶, mp 142—143°. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400 (OH), 1610, 1510 (aromatic C=C). Compound A と IR 一致, 混融するも融点降下を示さず, compound A と同定.

Compound C (VI) の単離 AcOEt 抽出残渣をさらに数回シリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し AcOEt-MeOH (20:1) で溶出した画分から油状物 (VI) 125 mg 得. VI は TLC で単一スポットを示す. $R_f=0.35$, $[\alpha]_D^{15} 34.3^\circ$ ($c=0.28$, MeOH). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $\text{m}\mu$ (log ϵ): 229 (4.61), 279 (4.03). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3450 (OH), 1730, 1430 (OCOCH_3), 1610, 1510 (aromatic C=C). NMR ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, ppm): 1.98 (3H, s, OCOCH_3), 3.68 (3H, s, OCH_3), 3.74 (3H, s, OCH_3). Mass Spectrum m/e : 418 (M^+-162).

Compound C (VI) の酵素分解 Compound A (I) の生成 VI 30 mg を 5 ml の水に溶かし, β -glucosidase を含む cellulase 30 mg を加え, 30° で 4 日間放置後, AcOEt 50 ml で抽出, 水洗, Na_2SO_4 脱水, 溶媒を留去, EtOH から再結晶, 無色針状晶 (I) 10 mg 得. mp 142—143°. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400 (OH), 1610, 1510. (aromatic C=C). I は標品 compound A と IR スペクトルが一致. また混融するも融点降下示さず, 従って I は compound A と同定.

水層はフェーリング反応陽性, 水層を減圧濃縮し, PPC 行なう. $R_f=0.18$ (褐色) 標品 glucose の $R_f=0.18$ と一致, 従って糖は glucose と同定.

Compound C (VI) のアセチル化, VII の生成 VI 60 mg を Ac_2O 2 ml, ピリジン 2 ml に溶かし, 室温で一夜放置, 反応液に水を加え, AcOEt で抽出. 水洗, Na_2SO_4 で脱水, 溶媒を留去, MeOH から再結晶するも結晶化せず, 無色粉末晶 (VII) 75 mg 得. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3450 (OH), 1745, 1230 (OCOCH_3), 1610, 1510 (aromatic C=C). NMR (CDCl_3 , ppm): 2.02—2.05 (15H, s, $\text{OCOCH}_3 \times 5$), 2.18 (3H, s, OCOCH_3), 2.60 (1H, m, methine CH), 2.92 (2H, s, benzyl CH_2), 3.50 (1H, m, $\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2$), 3.75—4.0 (2H, m, CH_2O), 4.05—4.40 (4H, m, CH_2O), 4.68 (1H, d, $J=7.5$ Hz, $\text{OCH}_2\text{R}-\text{CH}$), 5.05 (1H, d, $J=6$ Hz, anomeric CH), 5.20—5.30 (3H, m, carbynyl CH), 6.80—7.0 (6H, m, aromatic CH).

Compound C (VI) のメチル化, VIII の生成 VI 40 mg を MeOH 5 ml に溶かし, 過剰の CH_2N_2 ether 溶液を加え, 室温で 5 日間反応, 溶媒を留去し, シリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し精製. 油状物 (VIII) 35 mg. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3450 (OH), 1730, 1430 (OCOCH_3). NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, ppm): 1.98 (3H, s, OCOCH_3), 2.90 (1H, m, methine CH), 3.42 (2H, s, benzyl CH_2), 3.64 (3H, s, OCH_3), 3.72 (3H, s, OCH_3), 3.74 (3H, s, OCH_3), 5.24 (1H, d, $J=7.5$ Hz, $\text{OCH}_2\text{R}-\text{CH}$).

VIII の酵素分解, IX の生成 VIII 30 mg を 10 ml の水に溶かし, β -glucosidase を含む cellulase 30 mg を加え, 30° で 5 日間放置後, 水を加え, AcOEt で抽出, 水洗, Na_2SO_4 で脱水後, 溶媒を留去し, EtOH から再結晶, 無色針状晶 (IX) 11 mg 得. mp 154—155°. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3350 (OH), 1610, 1510 (aromatic C=C). Mass Spectrum m/e : 390 (M^+), 239 (M^+-151), 238 (M^+-152), 163 (M^+-227), 152 (M^+-238), 151 (M^+-239), 123 (M^+-267).

Compound D (X) の単離 Compound C 単離後さらに数回シリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し AcOEt-MeOH (10:1) で溶出. 油状物 (X) 80 mg 得. $R_f=0.30$. $[\alpha]_D^{15} -54^\circ$ ($c=0.22$, MeOH). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $\text{m}\mu$

(log ϵ): 229 (4.45), 279 (4.00). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3450 (OH), 1610, 1510 (aromatic C=C). NMR ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, ppm): 3.67 (3H, s, OCH_3), 3.73 (3H, s, OCH_3).

Compound D (X) の酵素分解, Compound A (I) の生成 X 20 mg を 5 ml の水に溶かし, β -glucosidase を含む cellulase 30 mg を加え, 30° で 5 日間放置後, 水を加え, AcOEt で抽出, 水洗, Na_2SO_4 で脱水後, 溶媒を留去. EtOH から再結晶, 無色針状物 (I) 5 mg 得. mp $142\text{--}143^\circ$. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400 (OH), 1610, 1510 (aromatic C=C), 標品 compound A (I) と IR スペクトルの比較, 混融試験から無色針状晶 I は compound A と同定.

水層はフェーリング反応陽性, 水層を減圧濃縮後 PPC 行なう. R_f 20.17 (褐色). 標品の glucose と R_f 値一致, 従って糖は glucose と同定.

Compound D (X) のアセチル化, VII の生成 X 30 mg を Ac_2O 2 ml, pyridine 2 ml に溶かし, 室温で一晩放置. 反応液に水を加え, AcOEt で抽出, 水洗, Na_2SO_4 で脱水後, 溶媒留去, 残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し精製を行ない, 無色粉末 (VII) 35 mg 得. IR スペクトル, NMR スペクトルは標品 compound C の acetate (VII) と完全に一致.

Compound C (VI) のケン化, Compound D (X) の生成 VI 10 mg を 5% エタノール性 KOH 溶液に溶かし, 窒素気流中で 1 日放置. 反応液に水を加え, エタノールを留去. n -BuOH で抽出, 溶媒を減圧下留去し, シリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し, 油状物 (X) 得, TLC で compound D と同一の R_f 値を示し, IR スペクトルも標品 compound D (X) と一致, 従って X は compound D と同定.

謝辞 終りにのぞみ, 元素分析, NMR スペクトル (60 MHz) を測定していただいた東北大学薬学部中央分析室ならびに NMR スペクトル (100MHz) を測定していただいた東北大学理学部化学科分析室の諸氏に感謝いたします.