アズマシャクナゲの葉の成分について¹⁾栗原藤三郎, 菊地正雄, 鈴木稠徳, 豊田栄子
東北薬科大学²⁾Studies on the Constituents of Leaves of *Rhododendron degronianum* CARR.¹⁾TOZABURO KURIHARA, MASAO KIKUCHI, SHIGENORI SUZUKI and EIKO TOYODA
Tohoku College of Pharmacy²⁾

(Received May 28, 1976)

Dendropanoxide, α -amyrin, β -amyrin, α -acetylamyrin, β -acetylamyrin, friedelin, epi-friedelinol, uvaol, ursolic acid, and 18 kinds of paraffin were isolated from etherial extract of the leaves of *Rhododendron degronianum* CARR. by silica gel column chromatography.

From the methanolic extract of the leaves, grayanotoxin I, rhododendrin, quercetin, and isoquercitrin were isolated, and from the aqueous extract of the leaves, 11 kinds of amino acid were identified. Ten kinds of inorganic cation were detected from the ashed leaves.

アズマシャクナゲ *Rhododendron degronianum* CARR. はわが国山地に自生する常緑灌木で、葉は民間薬で催淫、強壯、利尿、の目的で用いられる。近縁のツクシシャクナゲ *Rhododendron Metternichii* SIEB. et ZUCC. の葉の成分については、桑田³⁾ らは ursolic acid, 金⁴⁾ は rhododendrin, 牧野⁵⁾ は rhodotoxin を、また竹本^{6,7)} らは grayanotoxin I, oleanolic acid, epi-friedelinol, friedelin, α -amyrin および β -amyrin を単離報告している。また廻⁸⁾ らはホンシャクナゲ *Rhododendron Metternichii* SIEB. et ZUCC. var. *hondoense* NAKAI の葉から grayanotoxin I, grayanotoxin III, lupeol, ursolic acid を、花から grayanotoxin I を、また材からは betulinic acid を単離し報告している。

著者らはアズマシャクナゲの葉の成分について検索を行なった結果, dendropanoxide, α -acetylamyrin, β -acetylamyrin, α -amyrin, β -amyrin, friedelin, epi-friedelinol, uvaol, ursolic acid, grayanotoxin I, quercetin, isoquercitrin, rhododendrin, アミノ酸, 無機陽イオン, 炭化水素類を確認したが, ツクシシャクナゲやホンシャクナゲからはまだ単離されていない成分も見いだされた。また有毒成分としての grayanotoxin 類は grayanotoxin I 以外には単離されなかった。

Chart 1 に示すようにアズマシャクナゲの乾燥葉 2.7 kg を ether, MeOH を用い順次抽出し, それぞれエキスとした。次いで MeOH エキスに少量の水を加え, ether, CHCl₃, AcOEt, BuOH の順に振盪抽出し, それぞれのエキスとした。

エーテル抽出物からシリカゲルカラムクロマトを用い, 化合物 I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX を単離した。

I, II, III は混合無色針状晶として得られ, ガスクロマトグラフィー (GLC) に付すと 3 個のピークが認められる。5% KOH-EtOH で処理すると変化を受けない物質 (I) とアルコール体に変化する物質 (II, III) であることを認めた。

1) 日本薬学会東北支部大会で発表, 仙台, 1975 年 11 月。

2) Location: 4-4-1, Komatsushima, Sendai.

3) 桑田 智, 松川泰三, 薬誌, 53, 1065 (1933)。

4) 金基禹, 薬誌, 62, 455 (1942)。

5) 牧野 誠, 岡山医誌, 3, 2099 (1928)。

6) 竹本常松, 西本喜重, 廻 治雄, 片山和子, 薬誌, 78, 110 (1958)。

7) 竹本常松, 矢萩 和, 薬誌, 78, 304 (1958)。

8) 大植弘義, 大西正憲, 廻 治雄, 薬誌, 94, 756 (1974)。

Chart 1

I は EtOH から再結晶し mp 207—208° の無色針状晶 $C_{30}H_{50}O$ を得る。赤外線吸収 (IR) スペクトルではエーテル結合が認められ、核磁気共鳴 (NMR) スペクトルでは 3.75 ppm にエーテルの酸素に結合したメチン 1H が四重線に観察された。I を 0.025% HCl-MeOH で処理すると、四置換エチレン基と水酸基を有した化合物に変化し、物理定数は alnus-5(10)-en-3 β -ol と一致するので本化合物を dendropanoxide と推定し、I をカクレミノ⁹⁾ から得られた標品と同定し完全に一致した。

II, III は acetylamyrin と推定されるのでアルカリ分解で得たアルコール体を再びアセテートとし、EtOH から分別再結晶し II, III を単離、それぞれ標品と同定し β -acetylamyrin, α -acetylamyrin であることを確認した。

IV は mp 269—270° の無色針状晶であり、標品と同定し, friedelin であることを確認した。

V は mp 289—290° の無色微細結晶であり、標品と同定し epi-friedelinol であることを確認し、V のアセテートは mp 189—190° の無色針状晶であり、標品の epi-acetylfriedelinol と一致した。

VI, VII は混合無色針状晶で α -amyrin, β -amyrin と推定される。アセチル化後、分別再結晶し、 α -体、 β -体を分離し、さらにアセテートを加水分解し VI, VII を単離した。VI, VII をそれぞれ標品と同定し α -amyrin, β -amyrin であることを確認した。

VIII は mp 228—230° の無色針状晶であり、uvaol と推定されたので ursolic acid から導いた標品の uvaol と比較同定した結果、全く一致し、アセテートは mp 209—210° の無色針状晶であり、diacetyluvaol の標品と一致した。なお GLC に付し VIII には erythrodiol が混在していないことを認めた。

IX は mp 292—293° の無色微細結晶であり、標品との比較同定により ursolic acid であることを確認し、IX のメチルエステルは mp 168—170° の無色針状晶で、methylursolate の標品に一致した。

その他エーテル抽出物から炭化水素を得、GLC-MS で同定し、 $C_{15}H_{32}$ — $C_{32}H_{66}$ のパラフィン 18 種を確認

9) K. Kimura, Y. Hashimoto, I. Agata, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **8**, 1145 (1960).

した。

次に CHCl_3 , AcOEt 抽出物を活性アルミナカラムクロマトに付し, AcOEt で展開溶出する画分から mp 265—268° の無色針状晶 (X) を得た。X はホンシャクナゲから得られた標品との同定により grayanotoxin I であることを確認した。また X のアセテートは mp 227—229° の無色針状晶で, triacetylgrayanotoxin I の標品に一致した。

AcOEt 抽出物から mp 309—310° の黄色結晶 (XI) を得た。XI は標品との同定により quercetin であることを確認した。また XI のアセテートは mp 193—194° の無色針状晶で, pentaacetylquercetin の標品に一致した。

AcOEt, BuOH 抽出物から mp 245—246° の黄色結晶 (XII) を得た。XII を酸加水分解すると quercetin と glucose が得られるので XII を isoquercitrin と推定し, 標品と同定した結果, 全く一致した。

AcOEt, BuOH 抽出物から mp 192—193° の無色針状晶 (XIII) を得た。XIII の酸加水分解では非糖体 (XIIIa) と glucose が得られ, XIIIa は NMR スペクトルから rhododendrol と決定されることから, XIII はツクシシャクナゲから単離されている rhododendrin であることを証明した。

次に乾燥葉に含有している遊離アミノ酸をアミノ酸アナライザーで検索し, リジン, アスパラギン酸, スレオニン, セリン, グルタミン酸, プロリン, グリシン, シスチン, バリン, イソロイシンを確認した。また乾燥葉を灰化し, その灰分を原子吸光分析計および蛍光分析計に付し検討した結果, Ba^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} などのイオンを確認することができた。

実験の部

融点はすべて未補正。NMR スペクトルは 60 MHz で測定し, 内部標準に TMS を用い CDCl_3 溶媒中で測定した。NMR の記載は次の略語によった。s: singlet, d: doublet, t: triplet, m: multiplet, d.d: double doublet. MS は日立製 RMU-6MG を使用し, Ionizing Voltage: 70 eV, Accelerating Voltage: 3.2 kV で測定した。IR スペクトルは Nujol mull 法で測定した。GLC は島津製 GC-6A 型および日立製 GC-063 型を使用し, 検出器は FID を用いた。TLC は担体として和光純薬社製ワコーゲル B-5 を用い, 展開後 10% H_2SO_4 で発色させた。

抽出 1973 年夏期, 福島県会津山間部で採集したアズマシャクナゲの葉を細切し, その乾燥葉 2.7 kg を Chart 1 に示すように処理し, ether エキス 82 g, CHCl_3 エキス 4.4 g, AcOEt エキス 37 g, BuOH エキス 37 g を得。

トリテルペノイドの分離 Ether エキスの 2.0 g を SiO_2 カラムクロマトに付し, benzene, benzene-AcOEt を展開溶媒に用い溶出分離し, それぞれ標品と IR, MS, NMR, GLC, TLC で同定し確認。

Dendropanoxide, α -Acetylamyrin および β -Acetylamyrin の分離 Benzene 溶出画分を EtOH から再結晶し無色針状晶 0.2 g を得。mp 183—184°。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}} \text{cm}^{-1}$: 1730, 1250 ($\text{CH}_3\text{COO}-$)。GLC¹⁰⁾ t_R (min): peak 1=8.4, peak 2=12.3, peak 3=13.4。本物質の 150 mg に 5% KOH-EtOH 20 ml を加え 4 時間加熱還流後溶媒を留去。残渣を ether で抽出。抽出物を SiO_2 カラムクロマトに付し benzene で溶出分離し, 加水分解を受けない peak 1 の化合物と peak 2, peak 3 の加水分解物とに分離。

Dendropanoxide (I) Peak 1 の化合物を EtOH から再結晶し無色針状晶 40 mg を得。Liebermann-Burchard 反応: +。 $[\alpha]_D^{25} +68.0^\circ$ ($c=1.0$, CHCl_3)。Anal. Calcd. $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$: C, 84.44; H, 11.81。Found: C, 84.40; H, 11.78。Mass Spectrum m/e : 426 (M^+), 411, 205。NMR (in CDCl_3) ppm: 3.75 (1H, d.d, $J=5.0$, 1.0 Hz, H- $\text{C}(\text{O})$)。TLC: $R_f=0.76$ (solvent: benzene)。

I の酸加水分解—I の 30 mg に 0.025% HCl-MeOH 10 ml を加え, 5 時間加熱還流後, 減圧下に溶媒を留去。残渣を acetone から再結晶し無色針状晶 [Ia] 20 mg を得。mp 248—249°。tetranitromethane 反応: +。Anal. Calcd. $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$: C, 84.44; H, 11.81。Found: C, 84.40; H, 11.76。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}} \text{cm}^{-1}$: 3600—3200 (OH)。Mass Spectrum m/e : 426 (M^+)。

Ia のアセチル化—Ia を pyridine 中 Ac_2O でアセチル化後 MeOH から再結晶し, 無色針状晶を得。mp 283—284°。Anal. Calcd. $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$: C, 81.99; H, 11.18。Found: C, 81.95; H, 11.14。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}} \text{cm}^{-1}$: 1735, 1240 (エステル)。NMR (in CDCl_3) ppm: 2.00 (3H, s, $\text{CH}_3\text{COO}-$), 4.65 (1H, d.d, $J=12.5$, 5.0 Hz, $\text{AcO}-\text{CH}$)。TLC: $R_f=0.36$ (solvent: benzene)。

β -Acetylamyrin (II) Peak 2, peak 3 の加水分解アルコール体を再び pyridine 中 Ac_2O でアセチル化後

10) 3% silicone SE-52 on Chromosorb W (AW) (60—80), 3 mm $\times$ 1.0 m, column temp.: 270°, carrier gas: N_2 1.0 g/cm²。

EtOH から再結晶し、最初に II が析出するのでろ取。数回再結晶をくり返し無色針状晶 50 mg を得。mp 223—224°. Liebermann-Burchard 反応: +. *Anal.* Calcd. $C_{32}H_{52}O_2$: C, 81.99; H, 11.18. Found: C, 81.94; H, 11.15. IR $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ cm^{-1} : 1730, 1250 (エステル). Mass Spectrum m/e : 468 (M^+), 218, 203. NMR (in $CDCl_3$) ppm: 2.02 (3H, s, CH_3COO-), 4.48 (1H, d.d, $J=7.0, 2.0$ Hz, $AcO-CH<$), 5.10 (1H, m, $H>C=C<$). TLC: $R_f=0.76$ (solvent; benzene). GLC; peak 2 に一致。

α -Acetylamyrin (III) II をろ取した母液を濃縮し析出する無色針状晶 32 mg を得。mp 210—211°. *Anal.* Calcd. $C_{32}H_{52}O_2$: C, 81.99; H, 11.18. Found: C, 81.93; H, 11.20. IR, MS, NMR, TLC は II と類似。GLC: peak 3 に一致。

Friedelin (IV) Benzene 溶出画分を AcOEt から再結晶し無色針状晶 60 mg を得。mp 269—270°. $[\alpha]_D^{19} -21.5^\circ$ ($c=1.0$, $CHCl_3$). Liebermann-Burchard 反応: +. *Anal.* Calcd. $C_{30}H_{50}O$: C, 84.44; H, 11.81. Found: C, 84.48; H, 11.78. IR $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ cm^{-1} : 1715 ($>C=O$). Mass Spectrum m/e : 426 (M^+). TLC: $R_f=0.54$ (solvent; benzene).

epi-Friedelinol (V) Benzene-AcOEt (19:1) の混液溶出画分を AcOEt から再結晶し、無色微細結晶 40 mg を得。mp 289—290°. $[\alpha]_D^{19} +21.0^\circ$ ($c=1.0$, $CHCl_3$). Liebermann-Burchard 反応: +. *Anal.* Calcd. $C_{30}H_{52}O$: C, 84.04; H, 12.23. Found: C, 84.00; H, 12.25. IR $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ cm^{-1} : 3630, 3460, 1050 (OH). Mass Spectrum m/e : 428 (M^+) 304, 275, 234, 207. TLC: $R_f=0.50$ (solvent; benzene).

epi-Acetylfriedelinol—mp 180—190°, NMR (in $CDCl_3$) ppm: 2.00 (3H, s, CH_3COO-), 4.65 (1H, t, $J=3.0$ Hz, $AcO-CH<$).

α -Amyrin と β -Amyrin の分離 Benzene-AcOEt (9:1) の混液溶出画分を MeOH から再結晶し無色針状晶 540 mg を得。アセチル化後 EtOH から再結晶をくり返し α -acetylamyrin 180 mg と β -acetylamyrin 260 mg とに分離。それぞれ GLC に付し単一であることを確認した後 5% KOH-MeOH で加水分解し、化合物 VI, VII を得。

α -Amyrin (VI) MeOH から再結晶し無色針状晶 150 mg を得。mp 181—182°. $[\alpha]_D^{20} +83.0^\circ$ ($c=1.0$, $CHCl_3$). Liebermann-Burchard 反応: +. *Anal.* Calcd. $C_{30}H_{50}O$: C, 84.44; H, 11.81. Found: C, 84.40; H, 11.86. IR $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ cm^{-1} : 3400—3100, 1040(OH), 1640 ($>C=C<$). Mass Spectrum m/e : 426 (M^+), 218, 203. TLC: $R_f=0.52$ (solvent; benzene-AcOEt (9:1)). GLC¹⁰⁾ t_R (min): 10.2.

β -Amyrin (VII) MeOH から再結晶し無色針状晶 210 mg を得。mp 196—197°. $[\alpha]_D^{20} +89.0^\circ$ ($c=1.0$, $CHCl_3$). Liebermann-Burchard 反応: +. *Anal.* Calcd. $C_{30}H_{50}O$: C, 84.44; H, 11.81. Found: C, 84.41; H, 11.79. IR, TLC は VI と類似。GLC¹⁰⁾ t_R (min): 11.2.

Uvaol (VIII) Benzene-AcOEt (8:2) の混液溶出画分を MeOH で再結晶し無色針状晶 160 mg を得。mp 228—230°. $[\alpha]_D^{20} +74.0^\circ$ ($c=1.0$, $CHCl_3$). Liebermann-Burchard 反応: +. *Anal.* Calcd. $C_{30}H_{50}O_2$: C, 81.39; H, 11.38. Found: C, 81.34; H, 11.32. IR $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ cm^{-1} : 3500—3100, 1050, 1030 (OH), 1630 ($>C=C<$). Mass Spectrum m/e : 442 (M^+), 234, 203. TLC: $R_f=0.40$ (solvent; $CHCl_3$), 0.56 (solvent; benzene-AcOEt (7:3)).

Diacetyluvaol—mp 209—210°. NMR (in $CDCl_3$) ppm: 2.02 (6H, s, $CH_3COO-\times 2$), 3.85 (2H, d.d, $J=12.0, 28.0$ Hz, $>CH_2-O-$), 4.48 (2H, d.d, $J=7.0, 2.0$ Hz, $AcO-CH<$), 5.13 (1H, m, $H>C=C<$).

Ursolic Acid (IX) Benzene-AcOEt (7:3) の混液溶出画分を MeOH から再結晶し無色微細結晶 570 mg を得。mp 292—293°. Liebermann-Burchard 反応: +. $[\alpha]_D^{20} +66.2^\circ$ ($c=1.0$, pyridine). *Anal.* Calcd. $C_{30}H_{48}O_3$: C, 78.89; H, 10.59. Found: 78.90; H, 10.47. IR $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ cm^{-1} : 3550—3250 (OH), 2800—2500, 1680 (COOH). Mass Spectrum m/e : 456 (M^+), 247, 203, 189, 133. TLC: $R_f=0.31$ (solvent; benzene-AcOEt (7:3)).

Methylursolate—IX を CH_2N_2 でメチル化し EtOH から再結晶。mp 168—170°. IR $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ cm^{-1} : 1710, 1165 ($COOCH_3$), 3550—3300 (OH). Mass Spectrum m/e : 470 (M^+), 262, 203, 189, 133. NMR (in $CDCl_3$) ppm: 3.20 (1H, d.d, $J=7.0, 2.0$ Hz, $>CH-O-$), 3.58 (3H, s, CH_3COO-), 5.20 (1H, m, $H>C=C<$).

Paraffin の検索 Ether エキスの 1 g を活性アルミナカラムクロマトに付し、*n*-hexane で溶出し無色ロウ状物質 40 mg を得。GLC-MS¹¹⁾ に付し次の直鎖状飽和炭化水素を確認。 $C_{15}H_{32}$, $C_{17}H_{36}$, $C_{18}H_{38}$, $C_{19}H_{40}$, $C_{20}H_{42}$, $C_{21}H_{44}$, $C_{22}H_{46}$, $C_{23}H_{48}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{25}H_{52}$, $C_{26}H_{54}$, $C_{27}H_{56}$, $C_{28}H_{58}$, $C_{29}H_{60}$, $C_{30}H_{62}$, $C_{31}H_{64}$, $C_{32}H_{66}$, $C_{33}H_{68}$.

Grayanotoxin I (X) $CHCl_3$ エキスを活性アルミナカラムクロマトに付し、AcOEt 溶出画分を AcOEt から再結晶。無色針状晶 20 mg を得。mp 265—268°. $[\alpha]_D^{16} -8.5^\circ$ ($c=1.0$, EtOH). *Anal.* Calcd. $C_{22}H_{36}O_7$: C, 64.05; H, 8.80. Found: C, 64.10; H, 8.71. IR $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ cm^{-1} : 3500—3300 (OH), 1720, 1250 (エステル). Mass Spectrum m/e : 376 (M^+-2H_2O), 358 (M^+-3H_2O), 334, 316 (M^+-3H_2O-Ac), 298 (M^+-4H_2O-Ac), 171. TLC: $R_f=0.34$ (solvent; $CHCl_3$ -MeOH (9:1)).

Triacetylgrayanotoxin I—X を pyridine 中 Ac_2O でアセチル化後、希 MeOH から再結晶し無色針状晶

11) 5% silicone SE-52 on Chromosorb W (AW) (60—80), 3 mm $\times$ 2 m, column temp.: 220—280° (temp., rate 5°/min), carrier gas: He 1.0 kg/cm².

を得. mp 227—229°. *Anal.* Calcd. $C_{28}H_{42}O_{10}$: C, 62.43; H, 7.86. Found: C, 62.32; H, 7.82. IR $\nu_{\max}^{\text{NaJol}}$ cm^{-1} : 3540 (OH), 1720, 1250 (エステル). NMR (in CDCl_3) ppm: 0.92, 1.07, 1.32, 1.60 (each 3H, s, $-\text{CH}_3 \times 4$), 1.97, 2.05, 2.15 (3H $\times 4$, s, $\text{CH}_3\text{COO}- \times 4$), 4.65—4.95 (1H $\times 2$, m, $-\text{O}-\text{CH} < \times 2$), 5.46 (1H, s, $-\text{O}-\text{CH} <$).

Quercetin (XI) AcOEt エキス 1 g SiO_2 カラムクロマトに付し, CHCl_3 -MeOH (9:1) の溶出画分を MeOH から再結晶し黄色針状晶 90 mg を得. Ether エキスからも同様に少量得. mp 307—310°. FeCl_3 反応: +. Mg-HCl 反応: +. *Anal.* Calcd. $C_{15}H_{10}O_7$: C, 59.61; H, 3.34. Found: C, 59.44; H, 3.46. UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ nm: 257.5, 370; $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}+\text{AlCl}_3}$ nm: 271.5, 303, 370, 420; $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}+\text{NaOAc}}$ nm: 276, 325, 390. IR $\nu_{\max}^{\text{NaJol}}$ cm^{-1} : 3450—3010 (OH), 1660 (C=O), 1605, 1560, 1520 (芳香環). TLC: $R_f=0.25$ (solvent; acetone-hexane (2:3)). pentaacetylquercetin: mp 193—194°.

Isoquercitrin (XII) XI を溶出した後 CHCl_3 -MeOH- H_2O (30:10:1) の溶出画分を MeOH から再結晶し黄色針状晶 50 mg を得. BuOH エキスからも同様に少量得. mp 245—246°. FeCl_3 反応: +. Mg-HCl 反応: +. *Anal.* Calcd. $C_{21}H_{20}O_{12}$: C, 54.31; H, 4.34. Found: C, 54.26; H, 4.31. UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ nm: 260.5, 370; $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}+\text{AlCl}_3}$ nm: 272.5, 304, 370, 410; $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}+\text{NaOAc}}$ nm: 271.5, 328, 385.

Rhododendrin (XIII) BuOH エキス 1 g を SiO_2 カラムクロマトに付し, CHCl_3 -MeOH- H_2O (30:10:1) の混液溶出画分を MeOH から再結晶し無色針状晶 250 mg を得. mp 192—193°. *Anal.* Calcd. $C_{16}H_{24}O_7$: C, 58.52; H, 7.37. Found: C, 58.48; H, 7.34. IR $\nu_{\max}^{\text{NaJol}}$ cm^{-1} : 3300, 3200, 1240 (OH), 1590, 1500 (フェニル). Mass Spectrum m/e : 328 (M^+), 207, 177, 166, 148. NMR (in CDCl_3 , pentaacetyl rhododendrin) ppm: 1.12 (3H,

d, $J=6.0$ Hz, CH_3-), 2.02 (3H $\times 4$, s, $\text{CH}_3\text{COO}- \times 4$), 2.25 (3H, s, $\text{CH}_3\text{COO}-$), 6.91 $\left(1\text{H} \times 2, \text{d}, J=8.5 \text{ Hz}, \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}\right)$, 7.18 $\left(1\text{H} \times 2, \text{d}, J=8.5 \text{ Hz}, \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}\right)$. TLC: $R_f=0.25$ (solvent; CHCl_3 -MeOH (17:3)).

XIII の酸加水分解—XIII の 100 mg に 5% HCl 20 ml を加え 4 時間加熱還流後冷却し CHCl_3 で抽出. CHCl_3 溶液を水洗後無水 Na_2SO_4 で乾燥し溶媒を留去. 残渣を石油エーテルから再結晶し無色針状晶 rhododendrol 42 mg を得. mp 81—82°. FeCl_3 反応: +. Mass Spectrum m/e : 166 (M^+), 148, 133, 107, 77. NMR (in CDCl_3) ppm: 1.22 (3H, d, $J=6.0$ Hz, CH_3-), 1.50—1.90 (2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} <$), 2.45—2.80 (2H,

$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 3.30—3.60 (2H, OH), 3.60—4.05 (1H, $>\text{CH}-\text{O}-$), 6.72 $\left(1\text{H} \times 2, \text{d}, J=8.0 \text{ Hz}, \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}\right)$, 7.05

$\left(1\text{H} \times 2, \text{d}, J=8.0 \text{ Hz}, \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}\right)$. NMR (in CDCl_3 , diacetyl rhododendrol) ppm: 1.25 (3H, d, $J=6.0$ Hz,

CH_3-), 1.50—1.90 (2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} <$), 2.01 (3H, s, $\text{CH}_3\text{COO}-$), 2.28 (3H, s, $\text{CH}_3\text{COO}-$), 2.40—2.80 (2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 4.75—5.10 (1H, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OAc})\text{CH}_3$), 7.98 $\left(1\text{H} \times 2, \text{d}, J=8.5 \text{ Hz}, \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}\right)$, 7.28 $\left(1\text{H} \times 2, \text{d}, \right)$

$J=8.5 \text{ Hz}, \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$. ろ液を酸化銀で中和後, 過剰の酸化銀を H_2S で沈殿させろ去. ろ液を減圧下に濃縮し

シロップ状物質を得. PPC: $R_f=0.18$ (solvent: BuOH-AcOH- H_2O (4:1:2)). 標品の glucose の R_f 値に一致. 糖部のオサゾンは標品の D-glucose から導いたオサゾンと混融して融点降下を認めない.

遊離アミノ酸の検索 アズマシクナゲの乾燥葉 50 g に 500 ml の水を加え 2 時間水浴上で抽出. 3 回くり返し行ない, 抽出液を合せて 100 ml まで濃縮. 濃縮液を Amberlite IR-120 [H^+] を充てんしたカララを通導し, 透明な流出液となるまで水洗し, 2N NH_4OH で溶出. 溶出液を減圧下に濃縮し, さらに活性炭で数回脱色後濃縮し乾固. 白色粉末 50 mg を得. アミノ酸アナライザーに付し次の 11 種を確認. リジン, アスパラギン酸, スレオニン, セリン, グルタミン酸, プロリン, グリシン, アラニン, シスチン, バリン, イソロイシン.

無機陽イオンの検索 アズマシクナゲの乾燥葉 5 g をルツボ中で熱灼灰化し, 灰分 0.145 g (2.9%) を得. この灰分を塩酸に溶解し塩酸可溶部を濃縮. 0.130 g を得. 原子吸光分析および蛍光分析で次の結果を得. Ba^{2+} (40%), Ca^{2+} (25%), K^+ (13%), Mg^{2+} (3%), Mn^{2+} (2%), Na^+ (0.8%), Fe^{3+} (0.2%), Cu^{2+} (0.1%), Zn^{2+} (0.08%), Sr^{2+} (0.05%).

謝辞 本研究に際し, dendropanoxide の標品を恵与された東日本学園大学薬学部 縣 功博士, grayanotoxin I の標品を恵与された大阪工業大学 大植弘義博士, friedelin, epi-friedelinol の標品を恵与された名古屋市立大学薬学部 榊原仁作博士, α -acetylmyrin, β -acetylmyrin の標品を恵与された東邦大学薬学部 大本太一博士に深謝いたします.