マツムシソウの成分研究

遠藤 徹, 佐々木 博, 田口 平八郎
津村研究所¹⁾

Studies on the Constituents of *Scabiosa japonica* Miq.

TOHRU ENDO, HIROSHI SASAKI and HEIHACHIRO TAGUCHI

Tsumura Laboratory¹⁾

(Received August 2, 1975)

Three iridoid glycosides, sweroside, loganin and cantleyoside, were isolated from the fresh roots of *Scabiosa japonica* Miq.

マツムシソウ *Scabiosa japonica* Miq. (Dipsacaceae) は、日本各地の日当りの良い山地に生育する多年性草本で、夏から秋にかけて紫色の頭状花をつける。同科植物の成分に関しては、Bourquelot らが *Scabiosa succisa* L. の地下部から scabiosin を、²⁾ Wattiez らおよび Lys らが *Dipsacus*, *Scabiosa*, *Cephalaria* 属等のマツムシソウ科植物から scabioside ならびに cephalaroside と命名した配糖体を単離しており、これらが同一物質かあるいは類似の構造をもつ pseudoincane であろうと推論しているが、³⁾ 詳細な構造に関してはその後報告がない。著者らは、邦産のマツムシソウの成分に関する報告がないことから、同植物の地下部の配糖体成分につき検索を行った。

1974 年夏、富士山麓にて採集したマツムシソウの地下部を Chart 1 に示すごとく抽出した。すなわち、新鮮な根をメタノールで抽出し、得られたメタノールエキスを水に溶解し、*n*-ブタノールで抽出した。得られた *n*-ブタノールエキスをシリカゲルのカラムクロマトグラフィーに付し、クロロホルム、メタノールの溶媒系で展開し、配糖体フラクションを分離し sweroside, loganin をアセテートとして単離同定した。さらに、主配糖体として、無色吸湿性粉末 (I) を得た (新鮮地下部からの収率 0.4%)。I はそのままでは精製が困難であることから、常法通りアセチル化し mp 143—144°, $[\alpha]_D -95.0^\circ$ (CHCl₃) の無色針晶 (II) を得た。II の赤外線 (IR) 吸収スペクトルでは水酸基が見られず、核磁気共鳴 (NMR) スペクトルにおいては δ 1.92—2.12 (8×CH₃, 各 singlet) に 8 個のアセチル基に基づくシグナル、 δ 3.72 (3H, s.) にメトキシ基 1 個、 δ 7.30 (1H, br, s.) と δ 7.42 (1H, d, $J=2$ Hz) にイリドイド配糖体特有の C-3 位のプロトンのシグナルが観察され、分子式と合わせ考えると dimeric なイリドイド配糖体である事が予想される。

T. Sévenet らは *Cantleya corniculata* (Becc.) HAWARD (Icacinaceae) より cantleyoside を単離しその構造を I と決定しているが、⁴⁾ II の NMR スペクトルおよび物理データは cantleyoside octaacetate と類似しており、実際に同博士より恵与された標品と混融、IR の比較の結果、同一物質である事が確認された。

さらに、I の分離中、薄層クロマトグラフィー (TLC) 上 I より R_f 値の大きい位置にスポットが見られ、preparative TLC にて分離精製し、アセテートに導いて無色粉末 (III) を得た。III は NMR において、II のそれと比較すると、アルデヒドプロトンが見られない代わりに δ 1.17—1.73 (14H, m) にメチレン 4 個分と 1 級メチル基 2 個分のシグナルが増えており、*n*-ブタノール 2 分子と I のアルデヒド基間でのアセタールの生成が示唆された。⁵⁾ 実際、*n*-ブタノール中 II をクエン酸と共に加温すると経時的に III が生成する事から artifact と

1) Location: 1421, Izumi, Komae-shi, Tokyo.

2) E. Bourquelot, M. Bridel, *Compt. Rend.*, **170**, 480 (1920).

3) a) N. Wattiez, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **7**, 917 (1925); b) R. Hegnauer, "Chemotaxonomie der Pflanzen," Vol. IV, Birkhauser Verlag, 1966, p. 23.

4) T. Sévenet, C. Thal, P. Potier, *Tetrahedron*, **27**, 663 (1971).

5) 僧都 勲, 三橋 博, 日本薬学会第 90 年会, 札幌, 1970 年 7 月, 講演要旨集, p. II-186.

Chart 1

Fig. 1

認められた。さらに III の構造はメタノール中 NaBH₄ で処理して結晶性の dimethylacetal 体 (IV) C₅₁H₆₈O₂₈ に導き確認した。

なお合弁花 (キク目) に属する マツムシソウ科植物と離弁花 (フウロソウ目) に属する クロタキカズラ科植物に、同じ dimeric なイリドイド配糖体が単離された事は興味ある事である。

実 験 の 部

融点は柳本製作所微量融点測定装置により測定し、すべて未補正。NMR スペクトルは Varian T-60 Spectrometer により、tetramethylsilane (TMS) を内部基準として測定した。IR スペクトルは日立 EPI-G₂ Spectrometer、紫外線吸収 (UV) スペクトルは日立 624 型を用いて測定した。また preparative TLC は Merck 社製 Kieselgel HF₂₅₄, Type 60 を 0.75 mm の厚さに塗布し、110° 1 hr 活性化したものを使用し、展開溶媒を () 内に示した。

抽出および分離 1974 年 9 月、富士山麓にて採集した マツムシソウ の根および根茎 1.45 kg を粉砕し、MeOH で加熱抽出して MeOH エキス 94 g を得た。このうち 60 g を少量の水に溶解させ *n*-BuOH で抽出し減圧下溶媒を留去し、22 g の *n*-BuOH エキスを得た。*n*-BuOH エキス 10 g をシリカゲル 300 g に吸着させ、カラムクロマトグラフィーを行い、CHCl₃-MeOH の溶媒系を用い、順次 MeOH の量を増して展開し、7% MeOH-CHCl₃ (Fr. 19—25), 8% MeOH-CHCl₃ (Fr. 26—45), 10—20% MeOH-CHCl₃ (Fr. 46—70) 溶出部に分画した (各溶出液を 500 ml ずつ分取)。

Cantleyoside (I) の単離とアセチル化 Fr. 46—70 より 2.76 g の無色吸湿性粉末 (I) が得られた。そのう

ち 320 mg をピリジン, 無水酢酸でアセチル化し, 常法通り処理して得られる結晶を MeOH から再結晶し 65 mg の無色針晶 (II) を得た. mp 143—144°, $[\alpha]_D^{25} -95^\circ$ ($c=0.5$, CHCl_3). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1760, 1705, 1625. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm ($\log \epsilon$): 234 (4.52). NMR (CDCl_3) δ : 1.03 (3H, d, $J=6$ Hz, $-\text{CH}-\text{CH}_3$), 1.92—2.12 (24H, s, $8 \times \text{OCOCH}_3$), 3.72 (3H, s, COOCH_3), 7.30 (1H, s, $-\text{C}=\text{CH}-\text{O}$), 7.42 (1H, d, $J=2$ Hz, $-\text{C}=\text{CH}-\text{O}$), 9.75 (1H, br.s, $-\text{CHO}$). Anal. Calcd. $\text{C}_{49}\text{H}_{62}\text{O}_{27}$: C, 54.34; H, 5.73. Found: C, 54.01; H, 5.86.

Cantleyoside Octaacetate Di-*n*-butyl Acetal (III) Fr. 30—45 800 mg を preparative TLC (CHCl_3 : MeOH: $\text{H}_2\text{O}=65:35:10$ の下層) にて精製し, 無色吸湿性粉末 280 mg を得た. そのうち 100 mg をピリジン, 無水酢酸でアセチル化し 70 mg の無色粉末 (III) を得た. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1760, 1710, 1630. NMR (CDCl_3) δ : 0.87—1.17 (9H, m), 1.17—1.73 (8H, m), 1.90—2.17 (24H, 各 s, $8 \times \text{OCOCH}_3$), 3.71 (3H, s, $-\text{COOCH}_3$), 7.33 (2H, overlapped with CHCl_3).

III の NaBH_4 -MeOH による処理 III 45 mg を 5 ml の無水 MeOH に溶かし, 45 mg の NaBH_4 を加えて室温で一晩放置後, 反応液を Amberlite IR-120 (H^+ 型) に通し, 流出液を減圧下留去し, 得られた反応生成物をピリジン, 無水酢酸でアセチル化し, MeOH より再結晶して 22 mg の無色針晶 (IV) を得た. mp 151—154°, $[\alpha]_D^{30} -79^\circ$ ($c=0.48$, CHCl_3). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1760, 1710, 1630. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm ($\log \epsilon$): 233 (4.47). NMR (CDCl_3) δ : 1.03 (3H, d, $J=6.2$ Hz, $-\text{CH}-\text{CH}_3$), 1.90—2.17 (24H, 各 s, $8 \times \text{OCOCH}_3$), 3.31 (6H, s, $2 \times \text{OCH}_3$), 3.71 (3H, s, $-\text{COOCH}_3$). Anal. Calcd. $\text{C}_{51}\text{H}_{68}\text{O}_{28}$: C, 54.26; H, 6.03. Found: C, 54.06; H, 6.04.

Loganin Pentaacetate Fr. 30—33 144 mg を常法通りアセチル化し, preparative TLC (ether) で精製し EtOH より再結晶を行い 6.5 mg の無色針晶を得た. mp 138—139.5°, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1770, 1720, 1640. Loganin pentaacetate の標品との混融, IR の比較により同定した.

Sweroside Tetraacetate Fr. 19—21 20 mg を常法通りアセチル化し, ether で再結晶を行い 2.0 mg の無色針晶を得た. mp 162—164°, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1770, 1720, 1640. Sweroside tetraacetate の標品との混融 IR の比較により同定した.

謝辞 本研究に当り, 貴重な cantleyoside octaacetate の標品をご恵与下さいました Institut de Chimie des Substances Naturelles du C. N.R.S. の C. Thal 博士, 有益な助言をいただいた本研究所所長 刈米達夫博士に深謝致します.

〔薬 学 雑 誌〕
YAKUGAKU ZASSHI
96 (2) 248—250 (1976)

UDC 547.91.02 : 581.192

薬用植物成分の研究 (第 16 報¹⁾) シモツケ属 (*Spiraea*) 植物の成分

田辺良久, 篠田麗子, 堀越洋子, 高橋幸太郎

金沢大学薬学部²⁾

Studies on Constituents of Medicinal Plants. XVI.¹⁾

The Constituents of *Spiraea* Species

YOSHIHISA TANABE, REIKO SINODA, YŌKO HORIKOSHI and KŌTARO TAKAHASHI

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kanazawa University²⁾

(Received September 12, 1975)

Triterpenoids of the stems of three plants of *Spiraea* species (Rosaceae) were examined from the chemotaxonomical point of view. Glutinol and taraxerol, from *S. Thumbergii* SIEB., glutinone and taraxerol, from *S. tosaensis* YATABE, and betulinic acid and 3-epi-betulinic acid from *S. cantoniensis* LOUR, were isolated and identified.

バラ科 (Rosaceae) のシモツケ属 (*Spiraea*) に属するユキヤナギ (*Spiraea Thumbergii* SIEB.), トサンモツケ (*S. tosaensis* YATABE), コデマリ (*S. cantoniensis* LOUR) の triterpenoid 成分について現在まで報告がなく, 今回それらについて検索した結果を報告する.

1) 第 15 報: 田中 泉, 大幸久美子, 高橋幸太郎, 薬誌, 95, 1388 (1975).

2) Location: 13-1 Takaramachi, Kanazawa, 920, Japan.