

中国産萎蕤および黄精の成分研究

小野政輝, 庄山香代子, 野原稔弘*

熊本大学薬学部

The Constituents of Chinese Polygonati Officinalis Rhizoma and Polygonati Rhizoma

MASATERU ONO, KAYOKO SHOYAMA and TOSHIHIRO NOHARA*

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kumamoto University,
5-1 Oe-honmachi, Kumamoto 862, Japan

(Received January 22, 1988)

The constituents in the two oriental crude drugs, Chinese Polygonati Officinalis Rhizoma and Polygonati Rhizoma (Liliaceae) were surveyed. Nine steroidal spirostanol and furostanol glycosides were isolated from the former and four steroidal glycosides from the latter. Their structures were determined.

Keywords—Polygonati Officinalis Rhizoma; Polygonati Rhizoma; Liliaceae; steroid saponin; spirostanol glycoside; furostanol glycoside; 14α -hydroxysteroid saponin

萎蕤, *Polygonati Officinalis Rhizoma* (ユリ科, Liliaceae) は, 玉竹とも呼ばれ「神農本草経」の上品に原名「女萎」として収載されている。薬能としては, 補益, 滋養の作用があり, また, 肺燥, 咳嗽, 胃熱煩渴の症に有効であることが挙げられ, 同じユリ科の麦門冬にその作用が似るといわれる¹⁾。漢方処方では, 麻黄升麻湯, 玉竹麦門冬湯, 玉竹飲, 加減萎蕤湯などが知られる。さらに薬理作用としては, 萎蕤の煎剤は, 強心作用を有するといわれ, 蛙の摘出心臓に対してその拍動を迅速に増強し, また, 家兎に静注するとその血圧を上昇することが知られており, その作用は, 萎蕤中に含まれるある種の配糖体によるものであるといわれている¹⁾。萎蕤の基原植物の一つアマドコロ *Polygonatum officinale* ALL. 根茎の成分としては, convallamarin, convallarin(構造未詳), 粘液質, quercitol, azetidine 2-carboxylic acid, vitamin A, mucilage, 澱粉などが知られており²⁾, またベンゼンとメタノール抽出液の酸加水分解により diosgenin が検出されている³⁾。最近, 多量に存在する粘液多糖質 odoratan, *Polygonatum fructans* O-A~O-D に関しては, 友田ら⁴⁾によりその組成が明らかにされた。また本植物中には, 強心配糖体やアルカロイドが含まれるといわれるが⁵⁾, 明白ではない。そこで, 著者らはまず新鮮植物の根茎(アマドコロ)成分研究に着手, ステロイド核の14位に水酸基を有する新規のステロイド配糖体3種 PO-b, PO-c および PO-d) とその aglycone に相当する spirostanol 1種 (PO-a) および diosgenin 配糖体 (PO-e) を得, それらの化学構造をすでに報告した⁶⁾。

一方, 黄精, *Polygonat; Rhizoma* は, その用途も萎蕤と類似しており, 滋養, 強壮薬として, 病後の虚弱症, 肺結核の咳嗽, 糖尿病の口渴, 血糖過多などに応用される。基原植物の一つ, 本邦産ナユコユリ *Polygonatum falcatum* A. GRAY の根茎には粘液物質 falcatan の存在が知られ, また, polyonaquinone が含まれる¹⁾。萎蕤, 黄精の基原植物は多種存在するが, 現在中国から輸入され, 本邦市場品として見られる生薬(萎蕤: 栃本天海堂, 黄精: 高砂薬業)について成分検索を行った。

萎蕤の抽出・分離

萎蕤 10 kg についてメタノールにて抽出, その抽出エキスを (1760 g) について Chart 1 に示す方法について分離を行い, PO-1~9 の化合物を得た。

スピロスタノール配糖体について

PO-1 (1)

PO-1 (1) は, mp 269~270°C, $[\alpha]_D -109.1^\circ$ (pyridine) を示す無色針状晶である。1 の赤外線吸収 (IR) スペク

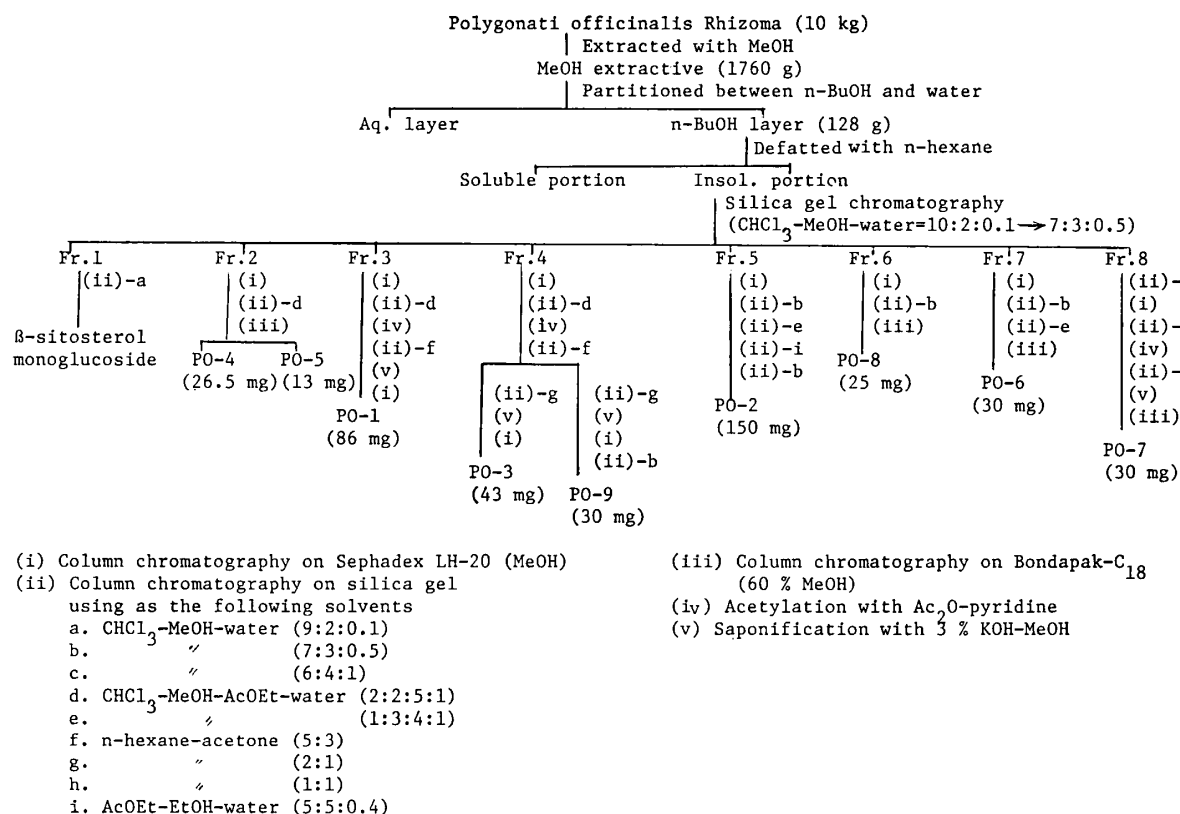


Chart 1. Extraction and Separation of Polygonati Officinalis Rhizoma

トルでは、 3350 cm^{-1} に強い水酸基の吸収の他、 $970, 920, 895, 884\text{ cm}^{-1}$ に spiroketal の特異吸収⁷⁾がみられ、**1** は spirostanol 配糖体である事が予想された。ここで、**1** の電子衝撃質量分析スペクトル (EI-MS) を測定すると⁸⁾ m/z 139 ($\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}^+$) に spiroketal 側鎖に特徴的な fragment を示す。さらに m/z 412, 394, 379 の fragmentation pattern は、さきにアマドコロ新鮮根茎より得られた PO-a すなわち $3\beta, 14\alpha$ -dihydroxyspirost-5-ene の EI-MS スペクトルとまったく一致し⁶⁾、**1** の aglycone は PO-a であると推定された。次に **1** の電界脱離質量分析スペクトル (FD-MS)⁹⁾ では、 m/z 794, 777 にピークを示し、 $\text{M}+\text{H}+\text{K}^+$ および $\text{M}+\text{Na}^+$ の fragment に帰属された。分子イオンから aglycone を差し引くと、糖部はヘキソース 2 モルから成るものと推定された。**1** を酸加水分解すると aglycone 部は分解し得られなかったが、糖部は薄層クロマトグラフィー (TLC) にて glucose と galactose の存在を認めた。次に **1** の炭素-13 核磁気共鳴 (^{13}C -NMR) スペクトルを PO-a と比較すると C_{2-4} を除くすべての signal ではほとんど一致する。**1** と PO-a の C_{2-4} の各 signal の chemical shift の差はそれぞれ -0.8 , $+7.2$, -1.0 ppm であり、これは C_3 位の水酸基に糖が結合したためと推定された¹⁰⁾。また、 C_{22-27} 位をはじめとする signal は、 $25R, S$ 体の両者の混在を示唆し、 C_{22} に帰属される δ 109.9 と 109.5 の peak height からすると $25R/S$ の存在比は約 5/2 となる。一方、糖部に由来する signal を観察すると、 δ 106.8, 75.2, 78.3, 72.1, 78.0, 63.0 は末端 β -D-glucopyranosyl 基の存在を示唆する。残る signal は δ 102.2, 73.3, 75.0, 79.7, 75.7, 60.8 でこれは β -D-galactopyranosyl 基の C_4 位に glucosyl 基を有するものとよく一致する。したがって **1** の構造は $25(R, S)$ -spirost-5-en- $3\beta, 14\alpha$ -diol 3- O - β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-galactopyranoside で表されるものと決定した。

PO-2 (2)

PO-2 (2), 無色針状晶, mp $261\sim 262^\circ\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}} -110.3^\circ$ (pyridine) は、 ^{13}C -NMR により新鮮アマドコロ根茎から得られた PO-b と同一の構造を有するものと推定された。しかしながら R, S 混合比は PO-b と異なる。

PO-3 (3)

PO-3 (3), 無色針状晶, mp $269\sim 270^\circ\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}} -105.3^\circ$ (pyridine), はやはりアマドコロ新鮮根茎より得られた PO-e ならびにそれに対応する R 体との混合物であることが判明した。

PO-4 (4)

PO-4 (4), 白色粉末, $[\alpha]_{\text{D}} -90.4^\circ$ (pyridine), その EI-MS では spirostanol の特徴的なピーク (m/z 139) を示す。4 を鉱酸にて加水分解すると糖部, arabinose, rhamnose と共に aglycone を与えた。次に aglycone を

Ac₂O-pyridine で acetyl 化し peracetate を得た。このプロトン核磁気共鳴 (¹H-NMR) スペクトルでは δ 0.79, 1.16 にそれぞれ 18-Me, 19-Me が見られ、また 0.79, 0.96, 0.99, 1.08 に 27 位と 21 位の *sec.* Me 基に帰属できる 4 個の signal がみられることから 25*R* 体, 25*S* 体の混合物と予想された。さらに δ 3.29 (br d, *J* = 11.2 Hz) および 3.94 (1 H, dd, *J* = 10.7, 2.4 Hz) の signal はそれぞれ 25*S* 体のメチレン部の axial (α) および equatorial (β) のプロトンに帰属される。一方, δ 3.42 の multiplet signal は, 25*R* 体の 26 位の methylene signal に帰属できる。その他 δ 2.01, 2.02 に 2 個の acetyl 基, 4.38 (1H, add, *J* = 12, 5.4, 1.3 Hz) に 16-H, 4.65 (1H, dd, *J* = 11.7, 4.6 Hz) に 1-H, 4.56~4.76 (1H, m) に 3-H, 5.62 (1 H, d-like, *J* = 5.1 Hz) に 6-H に帰属される各 signal がみられ、この ¹H-NMR スペクトルは、文献値¹¹⁾と比較することにより ruscogenin および 25-(*S*)-ruscogenin の混合物であると推定した。さらに 4 の ¹³C-NMR を ruscogenin およびその isomer (25*S* 体) のそれと比較すると¹²⁾, C₁₋₃ 位を除くすべての signal が一致する。C₁₋₃ 位の chemical shift の差異は、1 位の水酸基に糖が結合することを示す。次に糖部であるが、4 の acetate の EI-MS で *m/z* 489, 273 にそれぞれ末端 pentosyl-methylpentose および末端 methylpentose に由来するピークを示す。¹³C-NMR スペクトルでは糖部の signal は、rhamnopyranosyl 基が arabinopyranosyl 基の 2 位に結合することを示唆する。したがって PO-4 (4) の構造は、(25*R*, *S*)-spirost-5-en-1β, 3β-diol 1-*O*-α-L-rhamnopyranosyl-(1→2)-α-L-arabinopyranoside と推定した。

PO-5 (5)

PO-5 (5) は、白色粉末で、1N HCl-MeOH で加溶媒分解し得られた糖部は fucose, rhamnose と同定、一方, aglycone は先の 4 のそれと同一であることがその ¹³C-NMR より明らかで、また、一方糖部は α-L-rhamnopyranosyl-(1→2)-β-D-fucopyranosyl 基の存在を示す。

したがって 5 は、(25*R*, *S*)-spirost-5-en-1β, 3β-diol 1-*O*-α-L-rhamnopyranosyl-(1→2)-β-D-fucopyranoside と推定した。本化合物は麦門冬 *Ophiopogonis Tuber* より庄司らが得た ophiopogonin β¹²⁾ (25*R*) および glycoside C (25*S*)¹³⁾ の混合物とみなされた。

フロスタノール配糖体について

PO-6 (6), 白色粉末, [α]_D -63.5° (pyridine), は FD-MS で *m/z* 948 に [M+Na⁺] を示し、また, ¹H-NMR では δ 3.24 に OMe の signal を示す。さらに 6 は Ehrlich 試薬に対して陽性¹⁴⁾であり、furostanol 配糖体と推定された。6 に β-glucosidase を作用させると glucose を開裂して PO-1 (1) に一致する化合物を与えた。したがって 6 は 1 に対応する furostanol 配糖体で 26-*O*-β-D-glucopyranosyl 22ξ-methoxy-(25*R*, *S*)-furost-5-en-3β, 14α, 26-triol 3-*O*-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-β-D-galactopyranoside であると推定した。

PO-7 (7)

PO-7 (7), 白色粉末, [α]_D -66.0° (pyridine), Ehrlich 試薬: 陽性。7 に β-glucosidase を作用させると、アマドコロ新鮮根茎より得られた PO-e に TLC 上一致する配糖体を与えた。7 の ¹³C-NMR ではさらに庄司らがハラン *Aspidistra elatior* から得た methyl proto-aspidistrin¹⁵⁾ のそれとまったく一致した。

PO-8 (8)

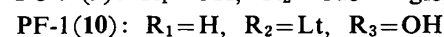
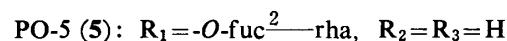
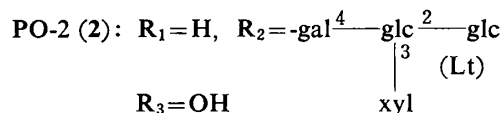
PO-8 (8), 無色粉末, Ehrlich 試薬: 陽性, の FD-MS では *m/z* 932 に [M+Na⁺] を示し, ¹H-NMR では δ 3.22 に OMe の signal を示す。8 に β-glucosidase を作用させると, glucose を遊離して無色針状晶, mp 184~186°C, [α]_D -47.6° (pyridine) を与える。本化合物 8-E の ¹³C-NMR スペクトルでは, aglycone 部は yamogenin (25*S* 体) と diosgenin (25*R* 体) の 25-epimers の混合物であることを示す。一方, 糖部は β-D-glucopyranosyl-(1→4)-β-D-galactopyranoside で aglycone の 3 位に結合することが判明した。

したがって 26-*O*-β-D-glucopyranosyl-22ξ-methoxy-(25*R*, *S*)-furost-5-en-3β, 26-diol 3-*O*-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-β-D-galactopyranoside と推定した。

PO-9 (9)

PO-9 (9), 白色粉末, [α]_D -51.4° (pyridine), Ehrlich 試薬: 陽性, は, ¹H-NMR で δ 3.21 に OMe の signal を示す。9 を 1N HCl-MeOH にて加溶媒分解すると TLC 上 ruscogenin に一致した。9 の ¹³C-NMR では, aglycone は ruscogenin に対応する furostanol であり, 糖部は β-D-glucopyranosyl-(1→4)-β-D-fucopyranosyl 基が aglycone の 3 位に結合することが判明した。9 の EI-MS では *m/z* 576 の peak⁸⁾を示すことから, 26 位に glucose が結合することになる。

したがって 9 は, 26-*O*-β-D-glucopyranosyl-22ξ-methoxy-(25*R*)-furost-5-en-1β, 3β, 26-triol 3-*O*-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-β-D-fucopyranoside と推定した。



```

graph TD
    A[Polygonati Rhizoma 4 kg] --> B[Extracted with MeOH]
    B --> C[MeOH extractive 217 g]
    C --> D[Partitioned between n-BuOH and water]
    D --> E[n-BuOH layer]
    D --> F[Aq. layer]
    E --> G[Defatted with n-hexane]
    G --> H[Sol. portion]
    G --> I[Insol. portion 11 g]
    I --> J[Silica gel chromatography  
(CHCl3-MeOH-water=7:3:0.5)]
    J --> K[filtrate]
    J --> L[crude crystal]
    L --> M[Recrystallized]
    M --> N[crystal]
    M --> O[filtrate]
    N --> P[Acetylation  
Silica gel chromatog.  
(n-hexane-AcOEt=2:3)]
    P --> Q[Saponification  
Recryst.]
    Q --> R[crystal]
    R --> S[PO-3  
(750 mg)]
    O --> T[mother liq.]
    O --> U[crystal]
    U --> V[PO-2  
(897 mg)]
    F --> W[Amberlite XAD-2 water→MeOH]
    W --> X[MeOH eluate]
    X --> Y[Treated with MeOH]
    Y --> Z[Insol. p.]
    Y --> AA[Sol. p.]
    AA --> AB[Diaion MeOH]
    AB --> AC[Silica gel chromatog.]
    AC --> AD[PO-7  
(100 mg)]
    AC --> AE[PF-1  
(100 mg)]
    
```

NII-Electronic Library Service

って PO-3 に対応する furostanol 配糖体と決定した。

PF-1 (10)

PF-1 (10), 白色粉末, Ehrlich 試薬: 陽性. β -glucosidase にて処理すると PO-6 と同一化合物を与えたので, PF-1 は PO-6 に対応する furostanol 配糖体, すなわちアマドコロ新鮮根茎より得られた PO-c と同一化合物と同一した。

実験の部

融点は微量融点測定器(柳本)で測定(未補正)。旋光度は Union automatic digital polarimeter PM-201, および JASCO DIP-360, IR は JASCO G13-A-5 ならびに JASCO DS 701G, EI-MS は JEOL JMS-DISG または JEOL JMS-D-300 を, FD-MS は JEOL JMS-D-300 または JEOL DX 300 で, さらに FAB-MS は JEOL JMS-D-300 を用いて測定した。 $^1\text{H-NMR}$ は JEOL PS 100 (100 MHz), JEOL FX 200 (200 MHz) および JNM-PMX 60 (60 MHz), $^{13}\text{C-NMR}$ は JNM-FX 200 (50.10 MHz) および JNM FX-270 (67.63 MHz) を用い, 両者とも内部標準は TMS で chemical shift は δ 値 (ppm) で表記。TLC は precoated Kieselgel 60 (Merck) を, 発色に 10% H_2SO_4 (噴霧後加熱) および Ehrlich 試薬を使用。カラムクロマトグラフィーは Kieselgel 60 (70~230 mesh, 230~400 mesh, Merck), Amberlite XAD-2 (ロームアンドハース社), Sephadex LH-20 (Pharmacia Fine Chemicals), polyamide C-200 (和光) および Bondapak C_{18} (Waters) を用いた。糖部の TLC は Aricel SF セルロース薄層プレート (フナコシ薬品) を用い, 展開溶媒は $n\text{-BuOH-pyridine-H}_2\text{O}$ (6:2:3 の上層+pyridine(1)), 発色は aniline hydrogen phthalate を用い, 加熱後発色させた。

PO-1 (1)

無色針状晶, mp 269~270°C, $[\alpha]_D^{15} -109.1^\circ$ ($c=1.21$, pyridine), IR $\nu_{\text{max}}^{\text{FBr}} \text{ cm}^{-1}$: 3350(OH), 970, 920, 895, 884(spiroketal). EI-MS(m/z): 412($\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_3^+$), 394($\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{O}_2^+$), 379($\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{O}_2^+$), 139($\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}^+$). FD-MS(m/z): 794[$\text{M}+\text{H}+\text{K}^+$], 777($\text{M}+\text{Na}^+$).

1 (5.5 mg) をとり, 1N HCl-MeOH で水浴上還流後, 水を加え MeOH を留去して, さらに 1.5 時間加熱, 次に Amberlite IRA-400 カラムに通して中和後 Avicel TLC に付し, glucose(R_f 0.52) および galactose(R_f 0.44) を検出した。以下糖の確認は同様の方法で行った。

PO-2 (2)

無色針状晶, mp 261~262°C, $[\alpha]_D^{15} -110.3^\circ$ ($c=0.93$, pyridine). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{FBr}} \text{ cm}^{-1}$: 3400(OH), 985, 950, 920, 895(spiroketal). EI-MS(m/z): 430(aglycone 部), 412, 394, 379, 139.

PO-3 (3)

無色針状晶, mp 269~270°C, $[\alpha]_D^{15} -105.3^\circ$ ($c=0.19$, pyridine). EI-MS (m/z): 414 (aglycone 部), 397 ($\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{O}_2^+$), 139($\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2^+$).

PO-4 (4)

白色粉末, $[\alpha]_D^{24} -90.4^\circ$ ($c=1.20$, pyridine). EI-MS(m/z): 430(aglycone 部), 412($\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_3^+$), 394($\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{O}_2^+$), 139($\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}^+$).

4 (18 mg) に 1N HCl-MeOH を加え, 3 時間煮沸還流後, 3% KOH-MeOH にて中和後, Sephadex LH-20 (MeOH) で除去, aglycone と糖部 (メチルグリコサイド) を得た。糖部は, 1 と同様に処理し, Avicel SF TLC にて arabinose (R_f 0.56), rhamnose (R_f 0.79) を確認した。aglycone は $\text{Ac}_2\text{O-pyridine}$ (各 2 ml) を加え, 室温下 5 時間放置後, 減圧下溶媒を除去して aglycone acetate (5 mg), 無色針状晶, mp 181~184°C, $^1\text{H-NMR}$; 本文中参考, を得た。また 4 (8 mg) を $\text{Ac}_2\text{O-pyridine}$ (各 1 ml) にて, アセチル化し, 4-acetate (6 mg) を得た。EI-MS (m/z): 489 (terminal peracetylated methylpentosyl pentose), 273 (terminal peracetylated methylpentose).

PO-5 (5)

白色粉末, 5 (8 mg) を 1N HCl-MeOH (1.5 ml) にて 2 時間煮沸還流後, 3% KOH-MeOH で中和し, Sephadex LH-20 (MeOH) で脱塩後, aglycone と糖部に分けた。Aglycone 部は TLC (solv. $\text{CHCl}_3\text{-MeOH-H}_2\text{O}=14:2:0.1$) にて ruscogenin と一致した。一方糖部はさらに酸で処理し, 1 と同じように後処理した後に, Avicel SF TLC で fucose (R_f 0.70) および rhamnose (R_f 0.80) を同定した。

PO-6 (6)

白色粉末, $[\alpha]_D -63.5^\circ$ ($c=0.52$, pyridine), Ehrlich 試薬に陽性。FD-MS (m/z): 948 [$\text{M}+\text{Na}^+$], $^1\text{H-NMR}$

TABLE I. ^{13}C -NMR Spectrum Data of

	1		2		3	
	25 <i>R</i>	25 <i>S</i>	25 <i>R</i>	25 <i>S</i>	25 <i>R</i>	25 <i>S</i>
C-1		37.6		37.7		37.5
2		31.9		31.9		30.1
3		78.5		78.6		68.2
4		42.5		42.5		39.2
5		140.4		140.5		141.0
6		122.2		122.4		121.5
7		26.2		29.9		32.3
8		35.5		35.6		31.7
9		43.5		43.5		50.3
10		37.3		37.3		37.0
11		20.0		20.4		21.1
12		31.9		31.9		39.9
13		45.0		45.1		40.4
14		86.4		86.4		56.6
15		39.2		39.2		32.1
16	81.8	82.1	81.8	81.9		81.1
17	59.8	59.6	59.9	59.7		62.7
18		20.3		20.0		16.3
19		19.3		19.3		19.4
20		42.0	42.0	42.5		42.5
21		15.3	15.3	15.2	15.0	14.8
22	105.5	109.9	109.5	110.0	109.2	109.7
23	30.2	26.6	30.1	26.6	30.6	26.4
24	28.9	26.2	29.3	26.3	29.2	26.2
25	30.6	27.5	30.6	27.5	31.8	27.5
26	66.8	65.0	66.8	65.1	66.9	65.1
27	17.3	16.3	17.3	16.3	17.3	16.3
1	gal	102.7	gal	102.6	gal	102.6
2		73.3		73.1		73.1
3		75.0		75.0		75.2
4		79.7		79.8		79.7
5		75.7		76.0		76.1
6		60.8		60.5		60.5
1	glc	106.8	glc	104.7	glc	104.7
2		75.2		81.2		81.4
3		78.3		86.9		86.9
4		72.1		70.7		70.7
5		78.0		78.6		78.2
6		63.0		62.4		62.5
1			glc'	104.9	glc'	104.9
2				75.2		75.0
3				78.2		78.6
4				71.0		71.0
5				77.7		77.5
6				62.9		62.9
1			xyl	105.0	xyl	105.0
2				75.5		75.5
3				77.5		77.7
4				70.4		70.4
5				67.2		65.1
1						
2						
3						
4						
5						
6						

1-5, 7, 8-E and 9 (in pyridine-d₅)

4		5		7	8-E		9
25 R	25 S	25 R	25 S		25 R	25 S	
83.4		84.3		37.4	37.4		77.8
37.4		38.0		30.1	30.1		41.1
68.2		68.2		78.5	78.0		74.9
43.8		43.8		39.7	39.2		39.8
139.5		139.6		141.0	140.9		139.3
124.7		124.7		121.6	121.5		124.9
33.1		33.1		32.2	32.1		32.8
32.0		32.0		31.6	31.6		32.2
50.4		50.6		50.3	50.2		51.2
42.9		42.8		37.0	37.0		43.6
24.0		24.0		21.0	21.1		24.1
40.3		40.4		40.8	39.8		40.8
40.3		40.2		40.4	40.4		40.5
56.8		57.2		56.6	56.6		56.8
32.4		32.4		32.2	32.2		32.2
81.1		81.2	81.1	81.2	81.3	81.1	81.5
62.9	62.8	63.1	62.9	64.1	62.8	62.6	62.8
16.7		16.8		16.3	16.3		16.5
15.0		14.9		19.4	19.3		13.7
41.9	42.4	42.0	42.4	39.2	42.4		42.1
15.0	14.8	15.0	14.8	16.4	14.9	14.8	14.8
109.2	109.7	109.2	109.7	112.7	109.1	109.6	111.6
31.8	26.3	31.8	26.3	30.9	31.8	26.3	32.2
29.2	26.1	29.2	26.2	28.3	29.1	26.1	28.2
30.6	27.5	30.6	27.5	34.4	30.5	27.5	34.5
67.3	65.0	66.8	65.0	75.2	66.8	65.0	76.2
17.3	16.3	17.3	16.3	17.4	17.3	19.3	17.6
ara 100.4		fuc 100.4		gal 102.7	gal 102.8		fuc 102.9
75.9		76.7		73.0	73.3		72.9
75.1		74.5		75.1	75.0		75.2
70.0		73.2		79.7	79.7		83.2
66.8		71.0		76.0	75.7		70.5
—		17.0		60.5	60.7		17.6
rha 101.6		rha 101.5		glc 104.9	glc 106.5		glc 106.3
72.5		72.5		81.2	75.2		75.5
72.5		72.5		86.9	78.3		78.5
74.2		74.2		70.6	72.2		71.6
69.3		69.2		78.2	78.5		78.5
18.9		19.0		62.3	63.0		62.8
				glc' 104.9			
				74.9			
				78.5			
				70.9			
				77.4			
				62.8			
				xyl 104.7			
				75.4			
				77.7			
				70.4			
				64.1			
				26-O-glc 104.8		26-O-glc 106.9	
				75.1		75.5	
				78.5		78.5	
				71.6		71.6	
				78.2		78.5	
				63.7		62.8	

(pyridine- d_5) δ : 3.24 (3M, s, OCH₃). 6 (21 mg) を水に懸濁させ, β -glucosidase を加え, 37°Cで10時間振盪後, 減圧下溶媒を除去し, 残渣の MeOH 可溶部を silica gel カラムクロマトグラフィー (溶媒: CHCl₃-MeOH-H₂O = 8:2:0.2) に付し ¹³C-NMR にて 1 に一致する生成物 (12 mg) を得た.

PO-7 (7)

白色粉末, $[\alpha]_D -66.0^\circ$ ($c=0.49$, pyridine), Ehrlich 試薬: 陽性. 7 (16 mg) を水に懸濁させ, β -glucosidase を加え, 37°C にて3時間振盪後, 減圧下溶媒を除去し, 残渣の MeOH 可溶部を silica gel カラムクロマトグラフィー (solvent: CHCl₃-MeOH-H₂O=7:3:0.2) にて精製, ¹³C-NMR で PO-3 (3) に一致する化合物を得た.

PO-8 (8)

白色粉末, Ehrlich 試薬: 陽性. FD-MS (m/z): 932 [$M+Na^+$], ¹H-NMR (pyridine- d_5) δ : 3.22 (OMe). 8 (10 mg) を水に懸濁させ, β -glucosidase を加え, 37°C にて一昼夜振盪後, 減圧下溶媒を除去し, 残渣の MeOH 可溶部を silica gel カラムクロマトグラフィー (Solvent: CHCl₃-MeOH-H₂O=8:2:0.2) にて精製し, 8-E (5 mg) を得た. 無色針状晶, mp 184-186°C, $[\alpha]_D -47.6^\circ$ ($c=0.42$, pyridine).

PO-9 (9)

白色粉末, 元素分析計算値 C₄₆H₇₆O₁₉ として C, 59.21, H, 8.21, 実験値 C, 59.01; H, 8.26. $[\alpha]_D -51.4^\circ$ ($c=1.07$, pyridine), Ehrlich 試薬: 陽性. ¹H-NMR (pyridine- d_5) δ : 3.21 (3H, s, OMe). 9 (8 mg) に 1 N HCl-MeOH (1 ml) を加え, 2時間煮沸還流後, 3% KOH-MeOH で中和し, 脱塩後, TLC にて ruscogenin および fucose と glucose の methylside に一致する spot を確認した (溶媒 aglycone: CHCl₃-MeOH=20:1; sugar: CHCl₃-MeOH-H₂O=8:2:0.2).

PO-2 (2) 無色針状晶, mp 266~269°C, $[\alpha]_D^{27} -73.4^\circ$ ($c=0.64$, pyridine), Ehrlich 試薬: 陰性.

PO-3 (3) 無色針状晶, mp 263~268°C, $[\alpha]_D^{27} -67.4^\circ$ ($c=0.45$, pyridine).

PO-7 (7) 白色粉末, Ehrlich 試薬: 陽性. 7 (45 mg) を水に溶解させ, β -glucosidase を加え, 酵素加水分解して, PO-3 (3) に ¹³C-NMR にて一致する化合物 (25 mg) を得た.

PF-1 (10) 白色粉末, Ehrlich 試薬: 陽性. 10 (50 mg) を水に溶解させ, β -glucosidase を作用させ, PO-2 (2) に一致する化合物を得た.

引用文献および注

- 1) 難波恒雄, “原色和漢薬図鑑”, 保育社, 東京, 上冊, 1980, pp. 65-66.
- 2) 江蘇新医学院編, 中薬大辞典, 上海科学技術出版社, 上冊, 1978, pp. 551-553.
- 3) T. Okanishi, A. Akahori, F. Yasuda, Y. Takeuchi, T. Iwao, *Chem. Pharm. Bull.*, **23**, 575 (1975).
- 4) M. Tomoda, Y. Yoshida, H. Tanaka, M. Uno, *Chem. Pharm. Bull.*, **19**, 2173 (1971); M. Tomoda, N. Sato, A. Sugiyama, *ibid.*, **21**, 1806 (1973).
- 5) 木村康一, 木村孟淳, “原色日本薬用植物図鑑”, 保育社, 東京, 1981, pp. 243-244.
- 6) M. Sugiyama, K. Nakano, T. Tomimatsu, T. Nohara, *Chem. Pharm. Bull.*, **32**, 1365 (1984).
- 7) M. E. Wall, C. R. Eddy, M. L. McClennan, M. A. Klumpp, *Anal. Chem.*, **24**, 1337 (1952); E. S. Rothman, M. E. Wall, C. R. Eddy, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4013 (1952).
- 8) H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams, *Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry*, Holden-Day, Inc., San Francisco, 1964, Vol. II, pp. 110-120; 中野公子, 宮村充彦, 大恵眉美, 吉岡泰子, 野原稔弘, 富松利明, *薬学雑誌*, **104**, 1140 (1984).
- 9) K. Komori, T. Nohara, R. Higuchi, T. Kawasaki, *Tetrahedron*, **34**, 1003 (1978).
- 10) R. Kasai, M. Suzuo, J. Asakawa, O. Tanaka, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 175; K. Tori, S. Seo, Y. Yoshimura, H. Arata, Y. Tomita, *ibid.*, **1977**, 179.
- 11) 加藤ひさ子, 佐久間聖一, 多田晶寛, 川西幸子, 庄司順三, *薬学雑誌*, **88**, 710 (1968).
- 12) Y. Watanabe, S. Sanada, Y. Ida, J. Shoji, *Chem. Pharm. Bull.*, **31**, 1980 (1983).
- 13) A. Tada, J. Shoji, *Chem. Pharm. Bull.*, **20**, 1729 (1972).
- 14) S. Kiyosawa, M. Hutoh, T. Komori, T. Nohara, I. Hosokawa, T. Kawasaki, *Chem. Pharm. Bull.*, **16**, 1162 (1968).
- 15) Y. Hirai, T. Konishi, S. Sanada, Y. Ida, J. Shoji, *Chem. Pharm. Bull.*, **30**, 3476 (1982).