



Title	エゴノキ果皮サポニン : Jegosaponinの構造研究
Author(s)	今倉, 康宏
Citation	大阪大学, 1975, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31211
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

【 2 】

氏 名・(本籍)	いま 今 倉 康 宏
学 位 の 種 類	薬 学 博 士
学 位 記 番 号	第 3 3 2 1 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 3 月 25 日
学位授与の要件	薬学研究科薬品化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学 位 論 文 題 目	エゴノキ果皮サポニン：Jegosaponin の構造研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 吉岡 一郎 (副査) 教 授 池原 森男 教 授 田村 恭光 教 授 枡井雅一郎

論 文 内 容 の 要 旨

緒 論

エゴノキ *Styrax japonica* Sieb. et Zucc. はエゴノキ科(*Styracaceae*) に属し日本、朝鮮、中国の山野に多い落葉木で、別名ロクロギ、チシヤノキともいわれている。その果皮に含有されるサポニン(jegosaponin) は魚毒作用があり非常に高い溶血指数($HI=333,000$) を示すことが古くから知られているが、その構造に関しては未だ明らかにされていない。今回当研究室におけるサポニン研究の一環として jegosaponin の構造研究に着手した。jegosaponin は薄層クロマトグラフィー(TLC) では単一のスポットを示すが、酸加水分解および土壤菌加水分解による知見から 数種のアシル化された barringtogenol C 誘導体をアグリコンとするサポニン混合物である事が判明した。しかしながらこの数種のサポニン混合物を分離精製することは非常に困難であるため jegosaponin をアルカリ処理して単一に得られる desacy-jegosaponin の構造を明らかにするため以下の研究を行なった。

本 論

第一章 Jegosapogenin の構造研究

第一節 Jegosaponin の単離と Sapogenin 組成

エゴノキ乾燥果皮をメタノールで、3 回加熱抽出して得たエキスを n-ブタノール/水で処理し、n-ブタノール溶液を減圧濃縮する。次にその残渣を少量のメタノールにとかしエーテル沈殿を数回繰り返して得た粗サポニンをメタノールから繰り返して再結晶し jegosaponin を得た。(Chart 1)

jegosaponin を 10% H_2SO_4 -EtOH (1:1) で加水分解後、 $CHCl_3$ の溶媒でアルミナカラムクロマトをおこない jegosapogenin (Ⅱb) の他に jegosapogenol (=barringtogenol C) および barringtogenol D (Ⅲ) を

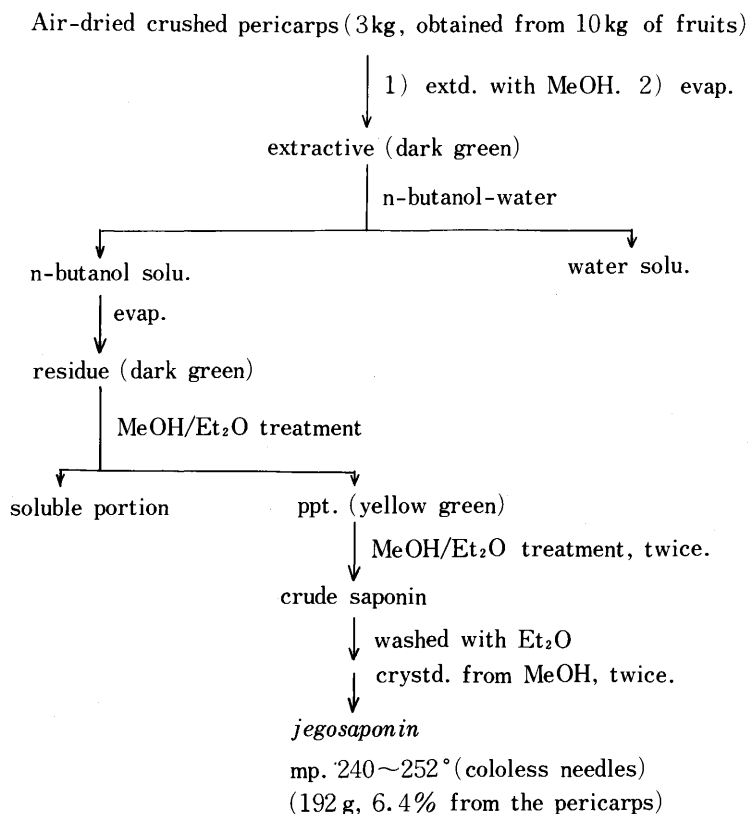


Chart 1

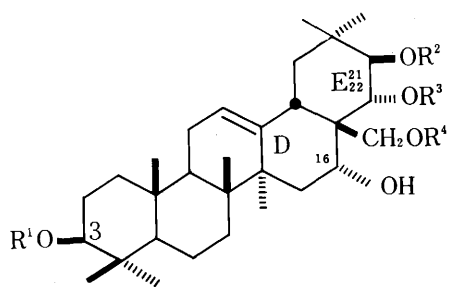
単離し，Ⅱ，Ⅲはそれぞれ標品と，混融，赤外線吸収スペクトル(IR) (KBr)，TLC で同定した。ここに得たⅢは酸加水分解時に二次的に生成したものと考えられる。

第二節 Jegosapogenin の構造

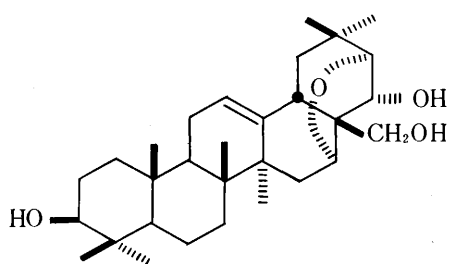
jegosapogenin (Ⅱb) は $C_{35}H_{56}O_6$ ，mp. 263~265°， $[\alpha]_D^{25} +9.3^\circ$ (c=1.0, pyridine)，IR (KBr) cm^{-1} ：3390 (OH)，1690，1265 (α, β -不飽和エステル)，1648 (C=C) を示す saponin である。Ⅱb はアルカリ処理で barringtogenol C (Ⅱa) と tiglic acid を与え，無水酢酸-ピリジンで triacetyl-jegosapogenin (Ⅱc) を生成すること，およびその PMR spectrum (Table. 1) から，tigloyl-barringtogenol C であることがわかる。tigloyl 基の結合位置は，次の様に決定した。

Ⅱc の IR spectrum (KBr) では $3460cm^{-1}$ に水酸基の吸収が認められ，これは緩やかな条件ではアセチル化されない16位水酸基に帰属され16位水酸基は結合位置から除かれる。

Ⅱb を，無水硫酸銅-アセトンで，monoacetone (Ⅱd) とし，更に通常のアセチル化により monoacetyl-monoacetone (Ⅱe) に導いた。Table. 1 PMR data で明らかなように，Ⅱd の 3α -H が δ . 3.26 (1H, m) に観測されるのにたいし，Ⅱc，Ⅱe の 3α -H は δ . 4.51 (1H, t-like)，および4.48 (1H, t-like) に観測され，それぞれ 3β -OH のアセチル化による低磁場シフトがみられる。従って，3位の β 水酸基

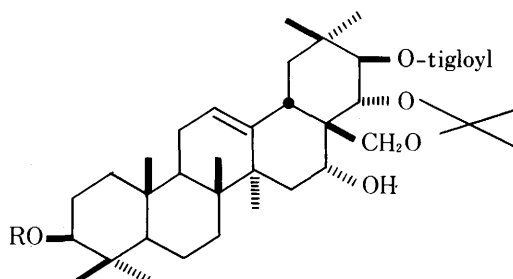


II a : $R^1=R^2=R^3=R^4=H$
(barringtonol C)



III
(barringtonol D)

	R^1	R^2	R^3	R^4
II b :	H	tigloyl	H	H
II c :	Ac	tigloyl	Ac	Ac
VI :	H	tigloyl	Ac	H
VII :	H	tigloyl	H	Ac
VIII :	H	H	H	Ac
IX :	H	{ 2'-cis-hexenoyl Ac		H



II d : $R=H$
II e : $R=Ac$

Chart 2

は、結合位置から除かれる。II c の PMR spectrum (Table. 1) で 21 位, 22 位 proton は, δ . 5.62, 5.43 (2H, ABq, $J=11$ Hz) に観測されるが, II d, II e の場合は δ . 5.65, 4.90 (1H each d., $J=11$ Hz) と δ . 5.64, 4.87 (1H each d., $J=11$ Hz) に観測され, 28- H_2 の chemical shift とあわせて考えると, II d, II e のアセトナイド結合は, 28 位の一級水酸基と, 21 位又は, 22 位のいずれかの二級水酸基との間で形成していると推定される。

21 位と 28 位との間でアセトナイドを形成する場合, E 環は, boat あるいは twist boat の conformation をとり, 例えば, Fig. 1 の様な立体構造をとると考えられる。この場合 21 位, 22 位 proton の dihedral angle は, 約 45° となり観測されるような coupling constant ($J=11$ Hz) は期待されない。一方, 22 位と 28 位間でアセトナイドを形成する場合を考えると, Fig. 2 に示す様に E 環は安定な chair conformation

Table. 1 δ value (60 MHz in $CDCl_3$)

	3 α -H	21 α -H 22 β -H	28- H_2	16 β -H
II c	4.51 (t.-like)	5.62 } ABq., 5.43 } $J=11$ Hz	3.68 (m.)	4.18 (m.)
II d	3.26 (m.)	5.65 } each d., 3.90 } $J=11$ Hz	3.59 } ABq., 3.38 } $J=11$ Hz	4.82 (m.)
II e	4.48 (t.-like)	5.64 } each d., 3.87 } $J=11$ Hz	3.55 } ABq., 3.35 } $J=11$ Hz	4.80 (m.)

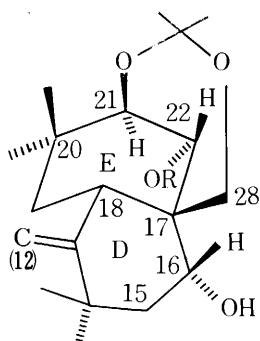


Fig. 1

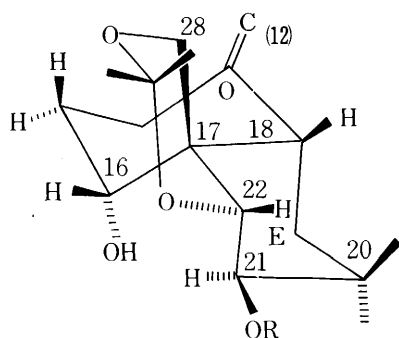
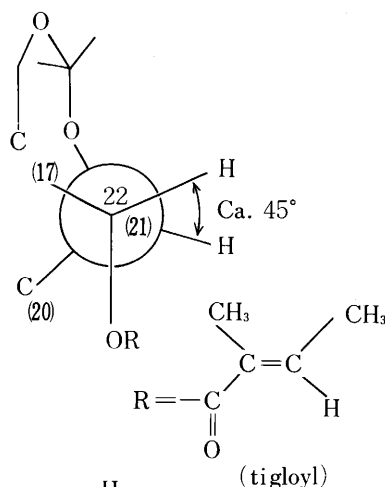
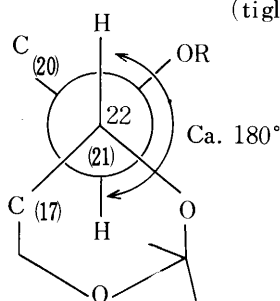


Fig. 2



をとり、21位と22位のprotonのdihedral angleが約 180° となるためcoupling constant $J=11\text{Hz}$ はよく説明がつく。さらに、 $16\beta\text{-H}$ がⅡcでは δ . 4.18 (1H, m.)に観測されるのに対し、Ⅱd, Ⅱeでは、 δ . 4.82, 4.80 (1H, each m.)に低磁場シフトして観測されているのは、Fig. 2の透視図で明らかな様に、アセトナイド形成によって生成した1,3-dioxane環の酸素官能基によるanisotropyのためと考えられる。以上の結果、jegosapogeninの構造は、21-O-tigloyl-barringtogenol C (Ⅱb)と決定される。

第二章 Desacyl-jegosaponinの部分加水分解

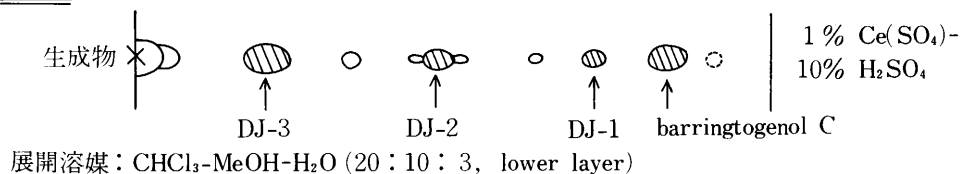
第一節 Desacyl-jegosaponinの単離と組成

前章で述べたように、jegosaponinは21-O-tigloyl-barringtogenol C (Ⅱb)をアグリコンとするサポニンであることが明らかとなった。一方、当研究室では、別途にjegosaponinは数種のアシル化されたbarringtogenol C誘導体(Ⅱa, Ⅱb, VI~XI)をアグリコンとするサポニン混合物である事が明らかにされた。(Chart 2)しかしjegosaponinはTLCでは単一スポットを示し、その分離精製は非常に困難なので、アルカリ処理で単一に得られるdesacyl-jegosaponinの構造研究を行なった。desacyl-jegosaponin (Ⅳ)は、 $\text{C}_{54}\text{H}_{88}\text{O}_{25} \cdot \text{H}_2\text{O}$, mp. $248\sim 251^\circ$, $[\alpha]_D^{10} -12.0^\circ$ ($c=1.0$, MeOH), IR (KBr, cm^{-1}): 3400 (OH), 1730 (COOH)を示すサポニンである。Ⅳを酸で加水分解するとアグリコンとして、barringtogenol C, 糖組成として、D-glucose, D-galactose, L-rhamnose, D-glucuronic acidを与える。

第二節 Prosapogenol (DJ-1, DJ-2, DJ-3) の単離

desacyl-jegosaponin (5.5 g) を $1\text{N H}_2\text{SO}_4\text{-EtOH}$ (1 : 2) で 2 時間加熱還流後, 生成物 (TLC 図参照) を $\text{CHCl}_3\text{-MeOH-H}_2\text{O}$ (50 : 12 : 1) の溶媒系を用いてシリカゲルカラムクロマトで分離精製し, barringtogenol C (II a) (420 mg) の他に 3 種の prosapogenol : DJ-1 (146 mg), DJ-2 (152 mg), DJ-3 (289 mg) を単離した。

TLC (Camag D-5, Silica gel)



第三章 DJ-1 の構造研究

第一節 DJ-1 の組成

DJ-1 (X) は, $\text{C}_{38}\text{H}_{62}\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mp. $199\sim 201^\circ$, $[\alpha]_D^{25} -12.0^\circ$ ($c=1.0$, MeOH), IR (KBr, cm^{-1}): 3425 (OH), 1730 (COOEt) を示す prosapogenol である。その hexaacetate (Xa) の PMR spectrum (CDCl_3 , δ): 1.25 (3H, t., $J=7\text{ Hz}$, OCH_2CH_3), 4.20 (2H, q., $J=7\text{ Hz}$, OCH_2CH_3) から, ethyl ester group をもつことが判明するが, これはエタノール性酸加水分解時に生成したものである。X を酸加水分解すると, II a と uronic acid が生成し, 一方, X の NaBH_4 処理で得る還元体 (Xb) を酸加水分解すると, II a と D-glucose を生ずる。

第二節 DJ-1 の構造

X を $\text{CH}_3\text{I/NaH/DMSO}$ で完全メチル化すると octa-O-methyl 誘導体 (Xc), IR (CCl_4): no OH, 1753 cm^{-1} (COOMe) を与え, その PMR spectrum ($\text{CDCl}_3 + \text{C}_6\text{D}_6$, δ) で, 4.32 (1H, d., $J=8\text{ Hz}$) に anomeric proton が観測されることから X は barringtogenol C の $\beta\text{-D-glucuronopyranoside}$ であることがわかる。一方, Xc の Mass spectrum (Chart 3) では, m/e 778 に分子イオンピーク, m/e 197 に reverse Diels-Alder 開裂により生成するイオンピーク ($i\text{-CH}_2\text{OMe}-3\times\text{MeOH}$) が確認される他, m/e 233 (ii), 201 (ii-MeOH), 169 (ii-2x MeOH) に pyranose 糖に由来すると思われるイオンピークが確認され, 以上のデータおよび第四章, DJ-2 の構造研究から DJ-1 は barringtogenol C (3)- $\beta\text{-D-glucuronopyranoside}$ の ethyl ester (X) と決定される。

第四章 DJ-2 の構造研究

第一節 DJ-2 の組成

DJ-2 (XI) (amorphous) は $[\alpha]_D^{25} -14.0^\circ$ ($c=1.0$, MeOH), IR (KBr, cm^{-1}): 3425 (OH), 1740 (COOEt) を示す prosapogenol DJ-1 (X) の glucoside である。その nonaacetate (XIa), $\text{C}_{62}\text{H}_{90}\text{O}_{25}$, mp. $159\sim 161^\circ$, $[\alpha]_D^{25} -4.9^\circ$ ($c=0.7$, CHCl_3), PMR spectrum (CDCl_3 , δ): 1.26 (3H, t., $J=8\text{ Hz}$, OCH_2CH_3), 4.19 (2H, q., $J=8\text{ Hz}$, OCH_2CH_3), 4.51 (1H, d., $J=8\text{ Hz}$), 4.69 (1H, d., $J=7.5\text{ Hz}$) より, IX には ethyl ester group と β 結合した 2 種の糖の存在することがわかる。IX を酸で処理すると, II a, D-

glucuronic acid が生成する。

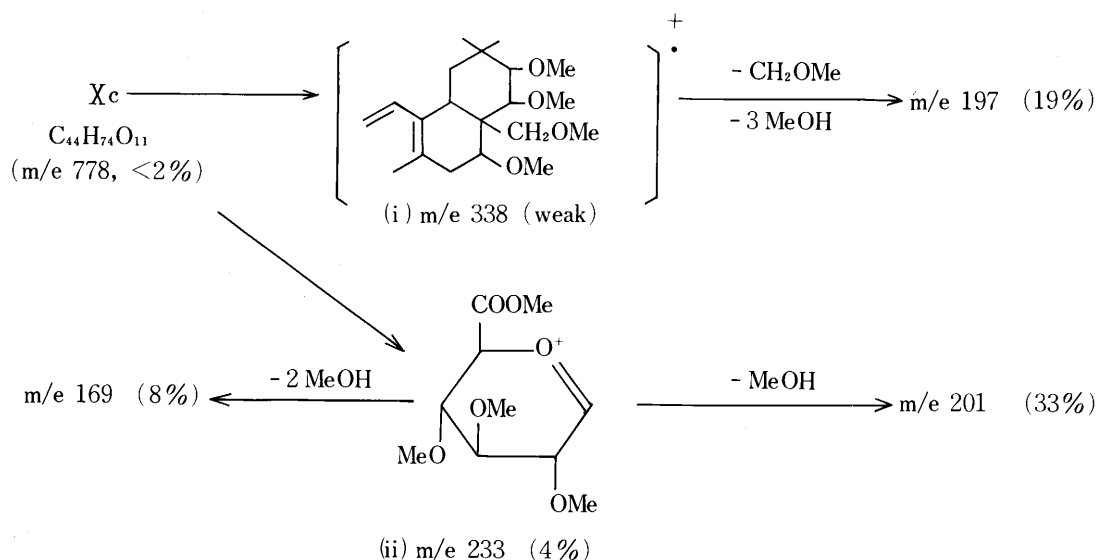
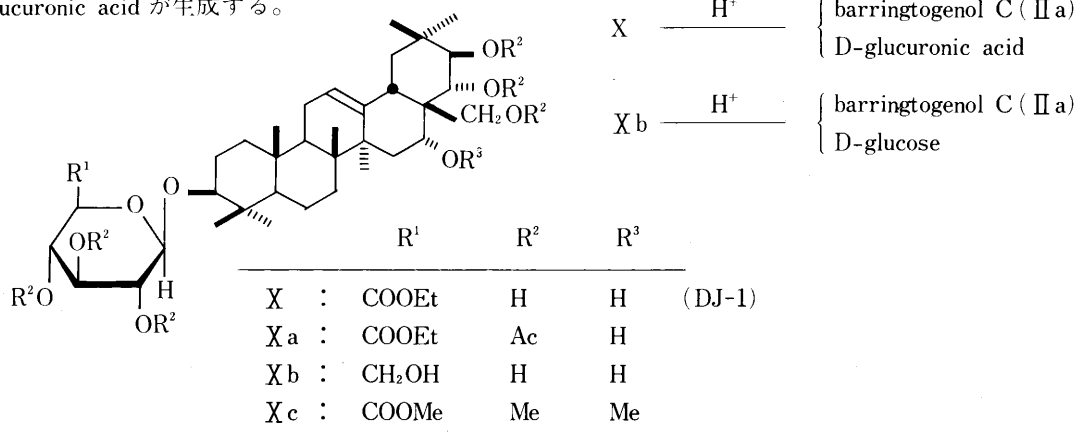


Chart 3

第二節 DJ-2 の構造

XI を $CH_3I/NaH/DMSO$ で完全メチル化し, undeca-O-methyl 誘導体 (XIb), IR (CCl_4): no OH, 1754 cm^{-1} (COOMe) とし, ひき続き $LiAlH_4$ で還元すると XIc, IR (CCl_4): 3400 cm^{-1} (br., w., OH), no COOMe を得る。XIc の PMR spectrum ($CDCl_3$, δ) においても 4.38 (1H, d., $J=7\text{ Hz}$), 4.67 (1H, d., $J=7\text{ Hz}$) に 2 個の anomeric proton が確認され, XI は barringtonol C に D-glucose, D-glucuronic acid が β 結合していることが判明する。糖の結合様式を決めるため, XIc を無水 9% HCl-MeOH で methanolysis すると, II f と methyl 2, 3, 4, 6-tetra-O-methyl-D-glucopyranoside (1), methyl 3, 4-di-O-methyl-

D-glucopyranoside (2)を生成した。II f は通常のアセチル化により, monoacetate (II g), $C_{36}H_{60}O_6$ を与える。II g の PMR spectrum ($CDCl_3$, δ) では 3.27, 3.28, 3.52, 3.56 (3H each s., $OCH_3 \times 4$), 4.53 (1H, t.-like, $3\alpha\text{-H}$) にシグナルが観測される。II g の Mass spectrum では m/e 588 に分子イオンピークが観測されるほかに, m/e 528 ($M^+ - AcOH$), reverse Diels-Alder 開裂により生ずるイオンピーク m/e 338 (i), 249 (iii), 197 (i- CH_2OMe -3MeOH), 189 (iii-AcOH) などが観測される。

以上のデータから II g の構造は 3-O-acetyl-16, 21, 22, 28-tetra-O-methyl-barringtonenol C と決定される。よって DJ-2 の構造は, barringtonenol C (3)-[β -D-glucopyranosyl (1_{glu}→2_{glr})]- β -D-glucuronopyranoside の ethyl ester (XI) と決定される。従って, DJ-1 (X) の構造も確定された。

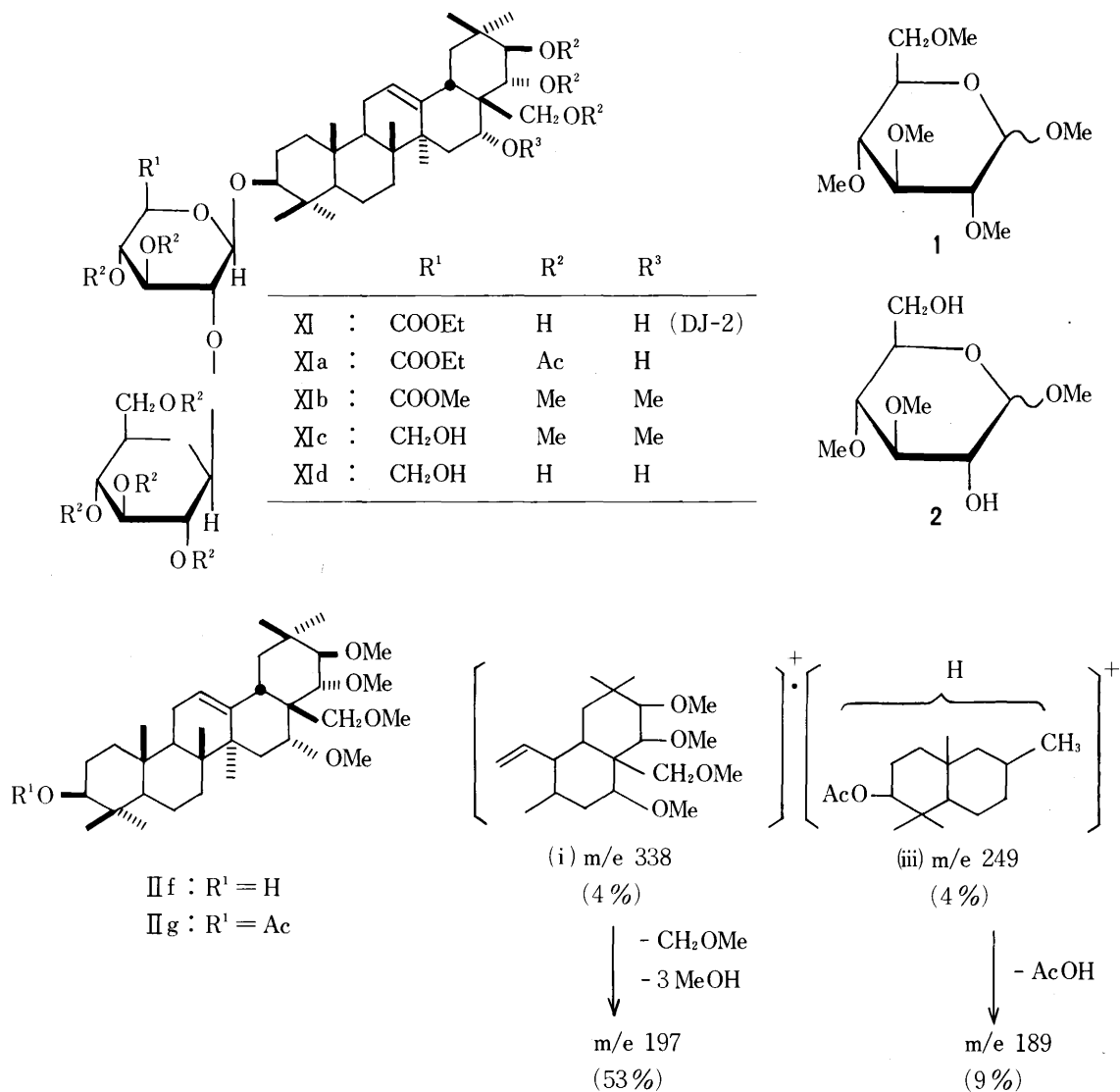


Chart 4

第五章 DJ-3 の構造研究

第一節 DJ-3 の組成

DJ-3 (XII) は, $C_{50}H_{82}O_{21} \cdot \frac{1}{2} H_2O$, mp. 257~261°, $[\alpha]_D^{25} -4.7^\circ$ ($c=1.0$, MeOH), IR (KBr, cm^{-1}): 3410 (OH), 1736 (COOEt) を示す prosapogenol で DJ-2 (XI) の galactoside である。ethyl ester group の存在は XII の dodecaacetate (XIIa) の PMR spectrum ($CDCl_3$, δ): 1.26 (3H, t., $J=7.5$ Hz, OCH_2CH_3), 4.18 (2H, q., $J=7.5$ Hz, OCH_2CH_3) から確認される。XII は酸で加水分解すると, barringtonenol C (IIa), D-glucose, D-galactose, D-glucuronic acid を生ずる。

第二節 DJ-3 の構造

XII を $CH_3I/NaH/DMSO$ で完全メチル化をし, tetradeca-O-methyl 誘導体 (XIIb), IR (CCl_4): no OH, $1755 cm^{-1}$ (COOMe) に導き, その PMR spectrum ($CDCl_3 + C_6D_6$, δ) から 4.50 (1H, d., $J=7$ Hz) 4.86 (1H, d., $J=7$ Hz), 4.97 (1H, d., $J=7$ Hz) に, それぞれ β 結合に由来する anomeric proton を確認することができる。3 種の糖の結合順位を決定するため, XIIb を $LiAlH_4$ により, 還元体 (XIIc), IR (CCl_4): $3600 cm^{-1}$ (w., OH), no COOMe, に導き, methanolysis すると, 糖部として, methyl 2, 3, 4, 6-tetra-O-methyl-D-glucopyranoside (1), methyl 2, 3, 4, 6-tetra-O-methyl-D-galactopyranoside (3), methyl 3-O-methyl-D-glucopyranoside (4) が得られ, 一方, アグリコン部として II f が得られ, これは前述と同

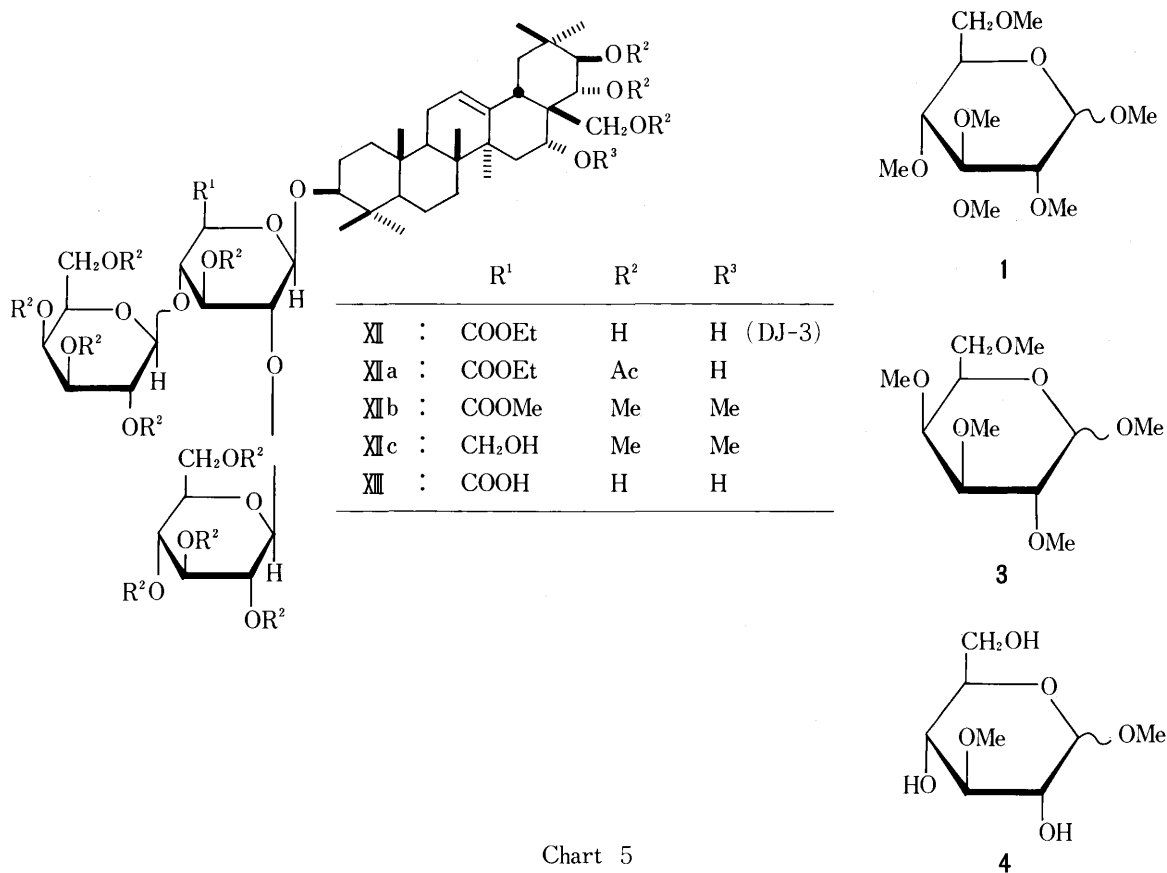


Chart 5

様アセチル化して、II g として、IR, TLC, PMR にて同定した。以上の結果 DJ-3 の構造は, barringtonol C (3)-[β -D-glucopyranosyl(1_{glu}→2_{glr})] [β -D-galactopyranosyl (1_{gal}→4_{glr})]- β -D-glucuronopyranoside の ethyl ester (XII) と決定された。

第六章 Desacyl-jegosaponin の構造研究

desacyl-jegosaponin (XV) はその構成糖の分析から、(第二章, 第一節参照) XII の rhamnoside に相当する。

第一節 Desacyl-jegosaponin の完全メチル化及びその還元

XV を $\text{CH}_3\text{I}/\text{NaH}/\text{DMSO}$ で完全メチル化して得る hexadeca-O-methyl 誘導体 (XVa), $\text{C}_{70}\text{H}_{120}\text{O}_{25}$, mp. 219~221°, $[\alpha]_D^{25} -26.7^\circ$ ($c=1.0$, CHCl_3), IR (CCl_4): no OH, 1762cm^{-1} (COOMe) は, その PMR spectrum ($\text{CDCl}_3 + \text{C}_6\text{D}_6$, δ) で4個の anomeric proton が 4.47 (1H, d., $J=7\text{Hz}$, D-glucuronic acid), 4.96 (1H, d., $J=7\text{Hz}$, D-glucose), 5.07 (1H, d., $J=7\text{Hz}$, D-galactose), および 5.29 (2H, br. s., 12-H のシグナルと重なる L-rhamnose) に観測される。XVa を LiAlH_4 で還元すると, pentadeca-O-methyl 誘導体 (XVb), $\text{C}_{69}\text{H}_{120}\text{O}_{24}$, mp. 210~212°, $[\alpha]_D^{15} -15.7^\circ$ ($c=1.0$, CHCl_3), IR (CCl_4): 3592cm^{-1} (w., OH), no COOMe が得られる。

第二節 Desacyl-jegosaponin の構造

XVb を methanolysis すると, 糖部として, methyl 2,3,4,6-tetra-O-methyl-D-glucopyranoside (1), methyl 3-O-methyl-D-glucopyranoside (4), methyl 3,4,6-tri-O-methyl-D-galactopyranoside (5), (第七章参照) methyl 2,3,4-tri-O-methyl-L-rhamnopyranoside (6) を与える。アグリコン部としては, II f を与え, 前述の様に, アセチル化して II g として同定した。各々の糖の anomeric configuration は, 次の様に決定した。D-glucuronic acid, D-glucose, D-galactose は, XVa, XVb の PMR spectrum で対応する anomeric proton の coupling constant が全て $J=7\text{Hz}$ を示すことから β 結合と推定される。一方, L-rhamnose の結合様式は, Klyne 則を適用して決定した。即ち, $[\text{M}]_D(\text{XV}) - [\text{M}]_D(\text{XII}) = -88.5^\circ$, $[\text{M}]_D(\text{XV}) - [\text{M}]_D(\text{XIII}) = -120.5^\circ$, $[\text{M}]_D(\text{methyl } \alpha\text{-L-rhamnopyranoside}) = -109^\circ$, $[\text{M}]_D(\text{methyl } \beta\text{-L-rhamnopyranoside}) = +169^\circ$ の比較から α 結合と推定される。以上の知見を総合して desacyl-jegosaponin の構造は, barringtonol C (3)-[β -D-glucopyranosyl(1_{glu}→2_{glr})] [α -L-rhamnopyranosyl (1_{rham}→2_{gal})]- β -D-galactopyranosyl (1_{gal}→4_{glr})]- β -D-glucuronopyranoside (XV) であることが明らかになった。今回 desacyl-jegosaponin (XV) では, D-glucuronic acid 部分が直接にアグリコンの barringtonol C (II a) に配糖体結合していることが判明した。一方, desacyl-jegosaponin は, 紫外線照射で光分解されアグリコンである barringtonol C を与えることがすでに判明しているので, 今回の構造決定は当研究室で見出した glucuronide 結合の光分解に更に化学的支持を与えるものである。

第七章 Methyl 3,4,6-tri-O-methyl- α -&- β -D-galactopyranosides (11a, d) の合成

著者は, 部分メチル化糖の同定のために, いくつかのメチル化糖を合成した。そのうち methyl 3,4,6-tri-O-methyl-D-galactopyranoside は, すでに Rathbore らにより報告されているが詳しい記載はなく, また標品が入手できなかったので Chart 7 の反応経路で合成した。

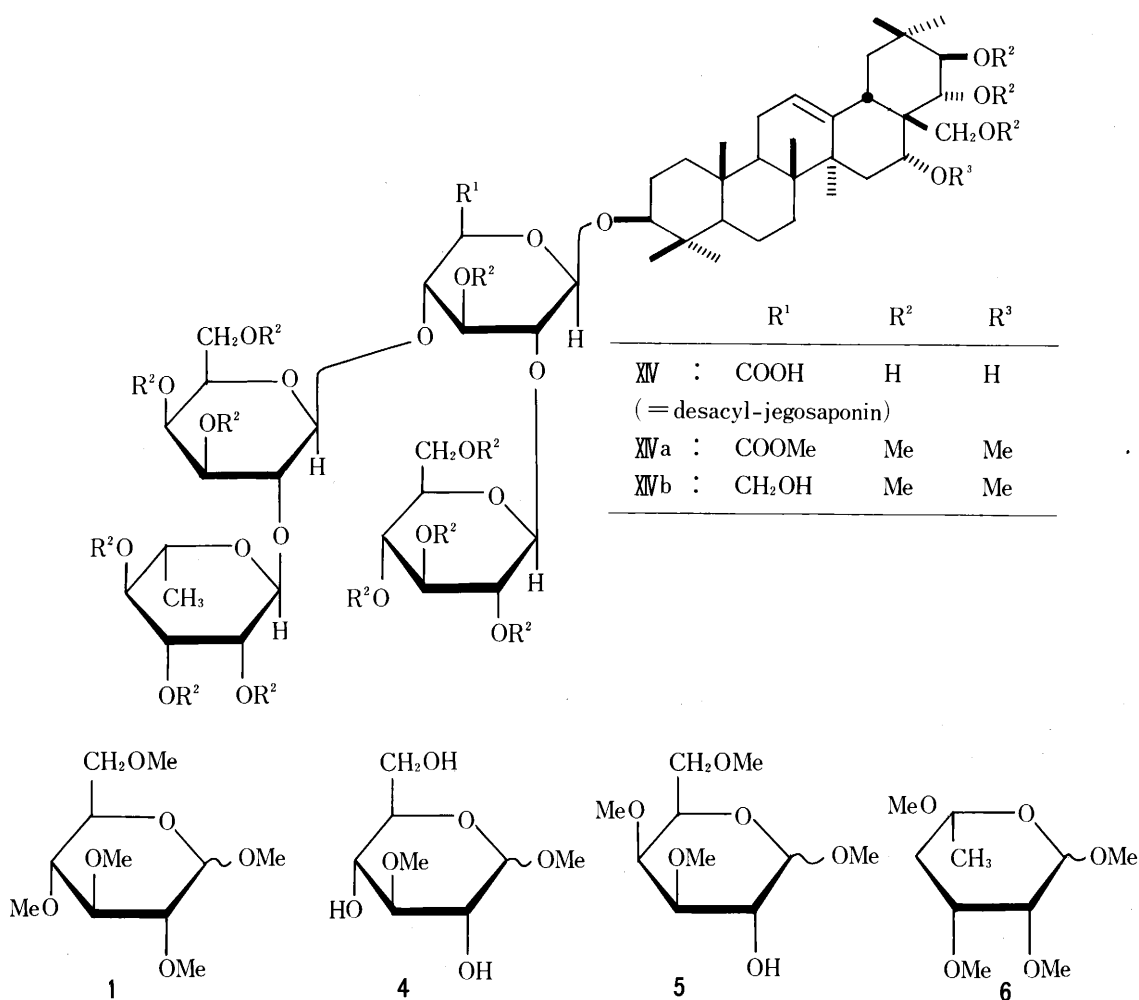


Chart 6

第一節 Methyl 2-O-phenylcarbamoyl-3, 4-di-O-isopropylidene-6-O-trityl- α -&- β -D-galactopyranosides (10a, b) の合成

methyl D-galactopyranoside (7) を出発原料として, trityl 化し, 8 に誘導 (IR, PMR, にて trityl group の確認), 8 を p-TsOH·H₂O, 2, 2-dimethoxypropane で処理し, 3, 4-isopropylidene 誘導体 (9) に誘導 (IR, PMR にて trityl group, isopropylidene group の確認), 9 を phenylisocyanate-pyridine で処理し, phenylcarbamate 誘導体 (10a, b) に導いた。10a は C₃₅H₃₇O₇N, mp. 190~191°, $[\alpha]_D^{25} +58.3^\circ$ (c=0.9, MeOH), IR (CCl₄, cm⁻¹): 3445 (NH), 1751 (C=O), 1600, 1524 (aromatic ring, amide II 吸収帯) を示し, その PMR spectrum (CCl₄, δ) で 1.29, 1.50 (3H each s., CH₃ × 2), 4.80 (2H, br. s., W_{1/2}=6Hz, anomeric proton と C-2 位 proton) にシグナルが観測されることから, α -anomer であることが判る。一方, 10b は, mp. 148~150°, $[\alpha]_D^{25} -5.8^\circ$ (c=1.0, MeOH) で, その IR は, 10a と類似のデータを示し, PMR spectrum (CCl₄, δ) において 4.27 (1H, d., J=8Hz) に β 結合の anomeric proton

が観測され、**10b** は β -anomer であることがわかる。

第二節 Methyl 3, 4, 6-tri-O-methyl- α -&- β -D-galactopyranosides (**11a**, **b**) の合成

10a, **b** を無水 5% HCl-MeOH 処理し isopropylidene group と trityl group の両保護基を除去し、ひきつづき $\text{CH}_3\text{I}/\text{Ag}_2\text{O}/\text{DMF}$ でメチル化し、生成物を単離精製することなく LiAlH_4 で還元して、2 位の保護基をはずし、**11a**, **b** に誘導した。**11a** は $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6$, mp. $84\sim 86^\circ$, $[\alpha]_D^{25} +124.7^\circ$ ($c=1.0$, MeOH), IR (CCl_4 , cm^{-1}): 3580, 3490 (OH), 2990, 2930, 2840 (CH_3 , CH_2), 1179, 1154, 1130, 1102, 1060 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$) を示し、その PMR spectrum (CCl_4 , δ): 2.03 (1H, m., $-\text{OH}$, D_2O にて消失), 3.30, 3.36, 3.44, 3.47 (3H each s., $\text{OCH}_3 \times 4$), 4.58 (1H, d., $J=4\text{ Hz}$, 1-H) から α -anomer であることがわかる。一方、**11b** の physical data は、**11a** と類似しており、相異点は PMR spectrum (CCl_4 , δ) で 4.12 (1H, d., $J=8\text{ Hz}$, 1-H) から β -anomer であることを示している。ここに合成した **11a**, **b** は、前述の **IVb** の methanolysis で得られる **5** の α 及び β 体と GLC, TLC にて完全に一致した。(**11a** と **5** の α 体は、混融でも同定した。)

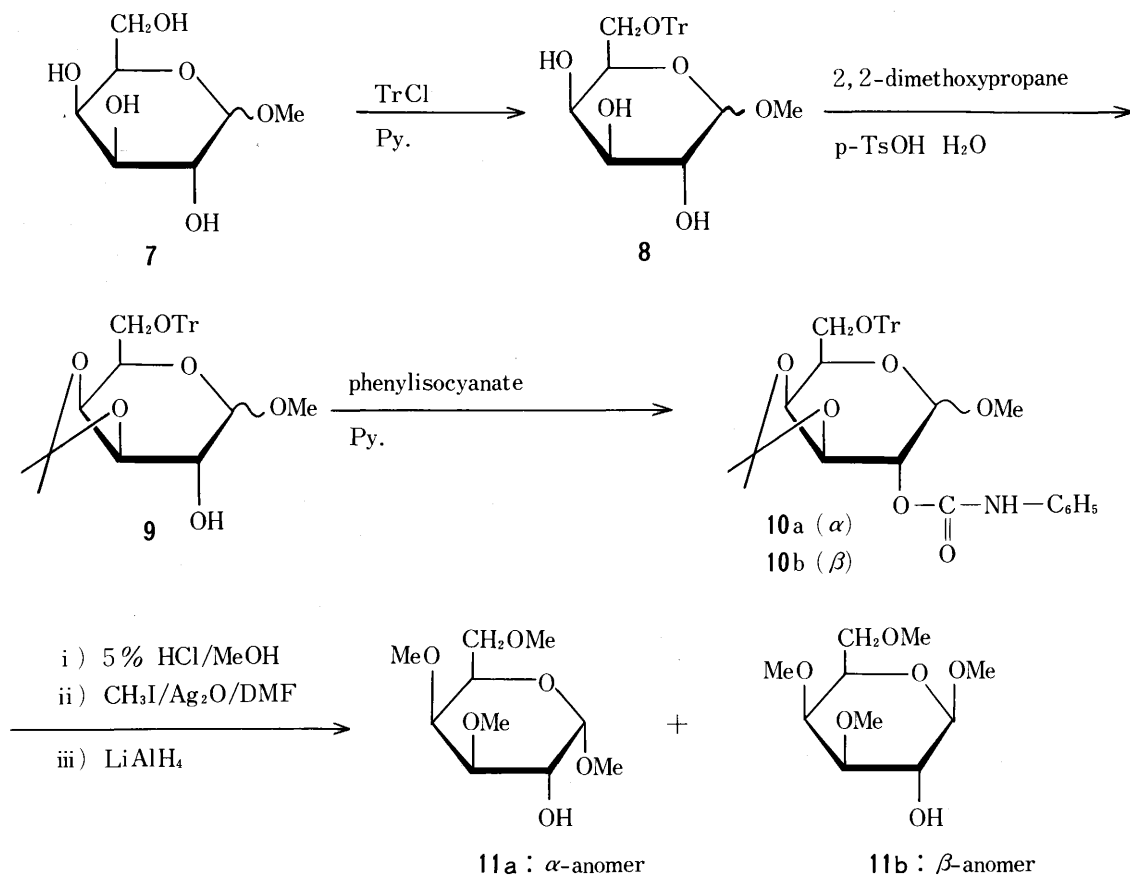


Chart 7

結 論

- 1) エゴノキ *Styrax japonica* Sieb. et Zucc. の果皮サポニン(=jegosaponin)の加水分解で得られる sapogenin: jegosapogenin の構造は 21-O-tigloyl-barringtogenol C (II b) と決定された。
- 2) jegosaponin のアルカリ加水分解で単一に得られる desacyl-jegosaponin の構造は barringtogenol C (3)-[β -D-glucopyranosyl(1_{glu} $\rightarrow$ 2_{glr})] [α -L-rhamnopyranosyl(1_{rham} $\rightarrow$ 2_{gal})- β -D-galactopyranosyl(1_{gal} $\rightarrow$ 4_{glr})]- β -D-glucuronopyranoside (XIV) と決定された。
- 3) 以上の結果, jegosaponin は desacyl-jegosaponin(XIV) に tiglic acid, acetic acid, 2'-cis-hexenoic acid(minor) がエステル結合したサポニン混合物と結論される。

論文の審査結果の要旨

エゴノキ果皮サポニン jegosaponin の酸加水分解で得られる jegosapogenin の構造は 21-O-tigloyl-barringtogenol C であることを明らかにした。

さらに jegosaponin のアルカリ加水分解で生ずる desacyljegosaponin の構造は種々の物理化学的測定結果および化学反応より barringtogenol C (3)-[β -D-glucopyranosyl(1_{glu} $\rightarrow$ 2_{glr})] [α -L-rhamnopyranosyl(1_{rham} $\rightarrow$ 2_{gal})- β -D-galactopyranosyl(1_{gal} $\rightarrow$ 4_{glr})]- β -D-glucuronopyranoside であることを決定した。

本論文は学位論文に値することを認める。