The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	アカテツ科有用植物Madhuca longifolia (Linne) Macbrideの種子saponinの構造
Author(s)	稲田, 昭
Citation	大阪大学, 1975, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31214
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

【1】

氏名・(本籍)	稲田　昭（いなだ　あきら）
学位の種類	薬学博士
学位記番号	第 3320 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	**アカテツ科有用植物 Madhuca longifolia (Linne) Macbride の種子 saponin の構造**
論文審査委員	(主査) 教授 吉岡 一郎 (副査) 教授 池原 森男　教授 滝浦 潔　教授 田村 恭光

論文内容の要旨

アカテツ科(Sapotaceae)に属する植物は，熱帯，亜熱帯を中心に約50属800種が分布している。標題植物 Madhuca longifolia (L.) Macbride は，インド，スリランカ等に自生する落葉喬木でありスリランカの Sinhala 語で“Mi”と呼ばれている。

本植物の種子油は oil bath 等に，残りの油粕は，うがい薬，shampoo 等に用いられている。

著者は，当研究室における saponin 研究の一環として種子 saponin (Mi-saponin と命名) の構造研究に着手した。

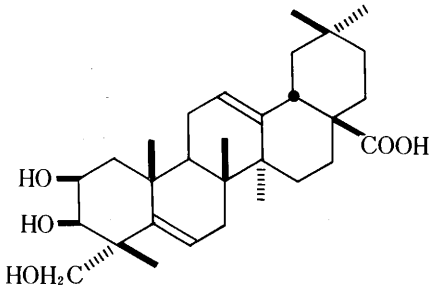
まず，粗 saponin を酸加水分解して得られる sapogenol 混合物のうち，major sapogenol はアカテツ科に属する種々の植物から単離されている bassic acid (**1a**) と同一物質であることを明らかにした。次に Mi-saponin に土壌菌加水分解法を適用して真正 sapogenol (protobassic acid (**2a**) と命名) および pro-sapogenol (Mi-glycoside I (**3a**) と命名) を得てそれらの構造を明らかにした。protobassic acid が酸処理等で，容易に bassic acid に変換されることから，bassic acid は酸加水分解時に二次的に生成した artefact sapogenol であり protobassic acid が真正 sapogenol であると考えられる。

さらに，3種の saponin の混合物である Mi-saponin を分離し major saponin である Mi-saponin A は **11** 式，Mi-saponin B は **12** 式で示されることを明らかにした。

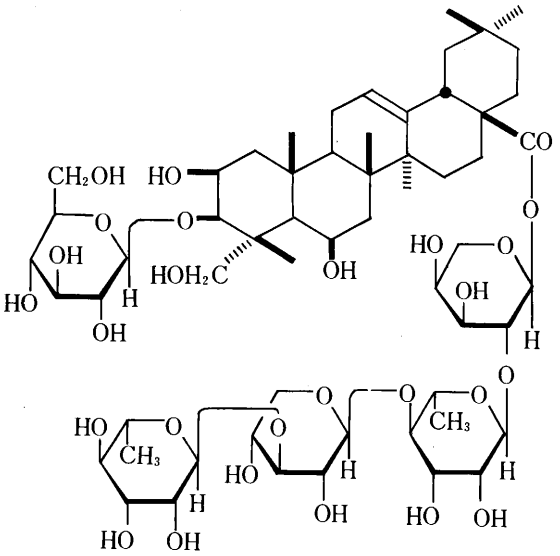
第一章　Madhuca longifolia の種子 sapogenol

第一節　bassic acid の単離

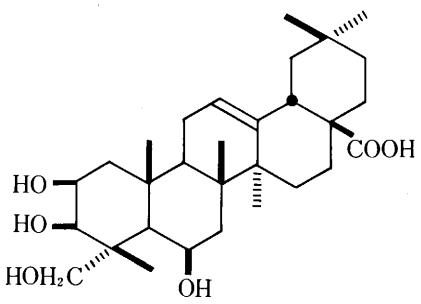
種子の皮部を取り除いて得た seed kernels を脱脂後，MeOH で加熱抽出する。MeOH ext. を n-BuOH /H_2O で分画する。n-BuOH 層を濃縮後，ether 沈殿により粗 saponin を得る。ついで粗 saponin を15%



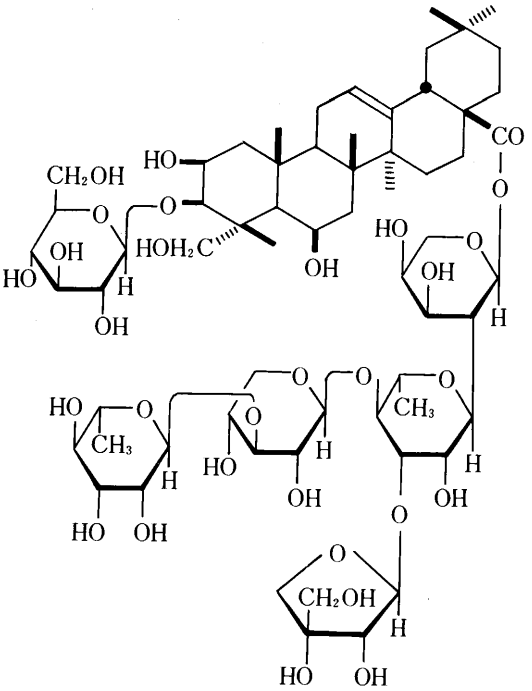
bassic acid (**1a**)



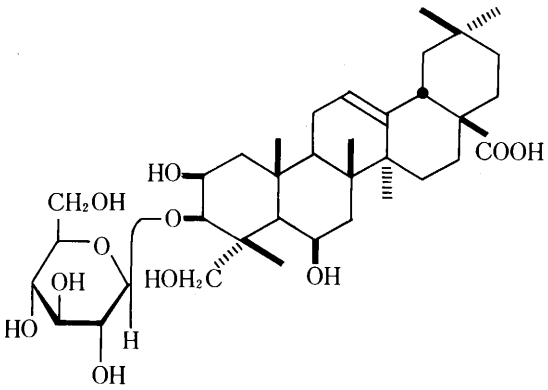
Mi-saponin A (**11**)



protobassic acid (**2a**)



Mi-saponin B (**12**)



Mi-glycoside I (**3a**)

(Fig. 1)

H_2SO_4-EtOH により酸加水分解し sapogenol 混合物を得る。

sapogenol 混合物を silica gel column chromatography により分離し major sapogenol として **1a**(=bassic acid) mp. 289-291° を得る。(Chart. 1)

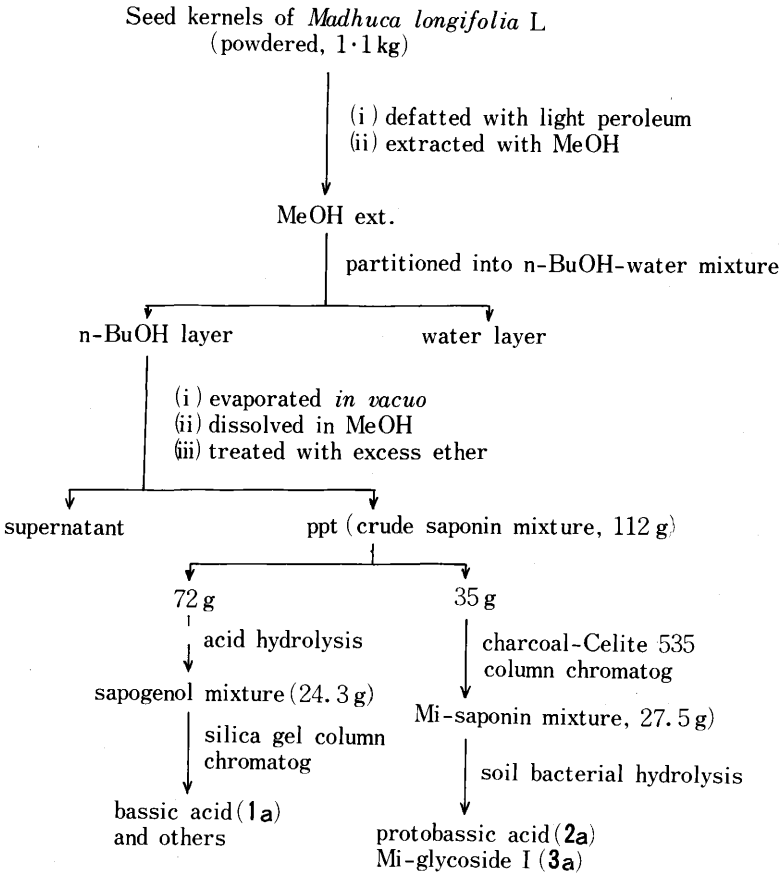


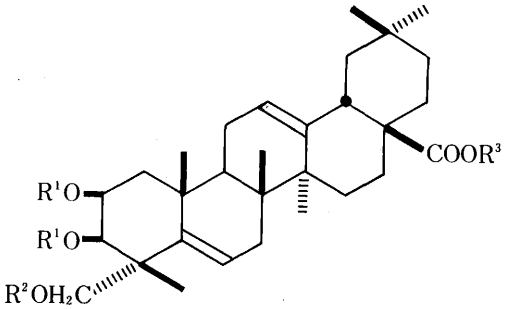
Chart. 1

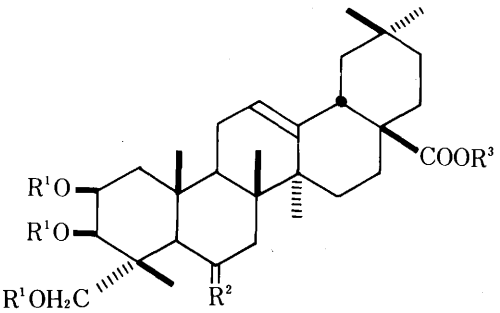
第二節　bassic acid の構造研究

1a(=bassic acid), $C_{30}H_{46}O_5$, mp. 289-291°, $[\alpha]_D$+87.5°(py.), IR(KBr)cm^{-1}：3430(OH), 1689 (COOH) は，そのマススペクトル(Mass) で m/e 486 に分子 ion peak(M^+) が m/e 248(base peak) に Δ^{12} 5 環性トリテルペノイドに特徴的なC環の reverse Diels-Alder 開裂による fragment ion peak が現われている。**1a** は CH_2N_2 で処理すると methyl ester(**1b**) をあたえる。

一方，**1b** を AC_2O-pyridine でアセチル化すると triacetate(**1c**) をあたえる。(Fig. 2)

1c の PMR(Table. 1) において，6個のメチル基はいずれも singlet に現われていることより **1a** は Δ^{12}-oleanene 系トリテルペノイドと考えられる。 Table. 1 から明らかな様に **1c** には2個の olefinic proton が存在する。そのうち1個を C-12 位とすると，残りの1個は AB 環に存在し，三置換の二重結合上と推定され，その可能な位置は C-6 位(Δ^5) となる。**1c** に存在する2個の2級水酸基のうち，1個を3β-OH とすると3α-H が J=4Hz の doublet に観測されることから，もう1個は2β-OH と考え





1a : $R^1=R^2=R^3=H$
(bassic acid)

1b : $R^1=R^2=H$, $R^3=CH_3$

1c : $R^1=R^2=Ac$, $R^3=CH_3$

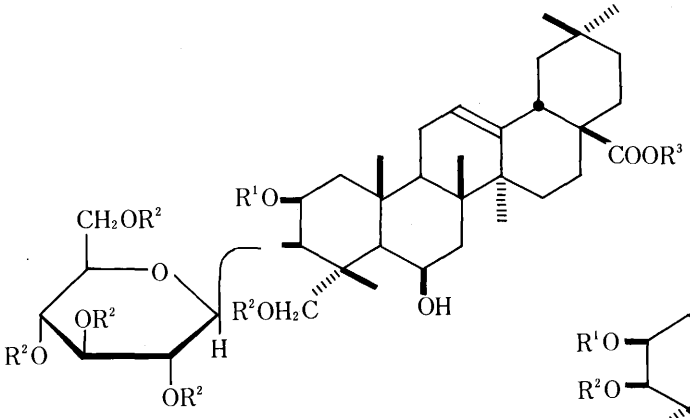
1d : $R^1=(CH_3)_2C<$, $R^2=H$, $R^3=CH_3$

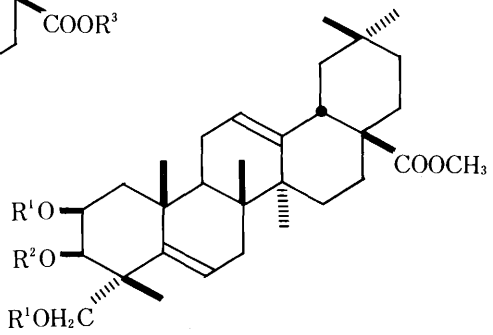
2a : $R^1=H$, $R^2=\beta$-OH, α-H, $R^3=H$
(protobassic acid)

2b : $R^1=H$, $R^2=\beta$-OH, α-H, $R^3=CH_3$

2c : $R^1=Ac$, $R^2=\beta$-OH, α-H, $R^3=CH_3$

2d : $R^1=Ac$, $R^2=O$, $R^3=CH_3$





3a : $R^1=R^2=R^3=H$
(Mi-glycoside I)

3b : $R^1=R^2=H$, $R^3=CH_3$

3c : $R^1=H$, $R^2=Ac$, $R^3=CH_3$

3d : $R^1=R^2=R^3=CH_3$

4 : $R^1=CH_3$, $R^2=Ac$

(Fig. 2)

られる。

1級水酸基の位置はWenkert等の経験例からC-23位と推定した。

以上のPMRの解析から**1a**は2β,3β,23-trihydroxy-olean-5,12-dien-28-oic acidの構造を持つと推定され，その構造は，**1b**の高分解能マススペクトル(Table. 2)でも良く支持される。以上の結果を総合して**1a**はアカテツ科に属する種々の植物から単離されているbassic acidと同一物質であると考えられるが，標品との直接の比較はできなかったので，**1a**および，その誘導体(**1b**，**1c**，**1d**)のdataを比較検討し確認した。

第二章　protobassic acidの構造研究

第一節　protobassic acidの単離

前章で得たbassic acid(**1a**)はC-5位に二重結合を有し,酸加水分解時に二次的に生成したartefact sapogenolの可能性がある。そこで真正sapogenolを明らかにするため，活性炭カラムにより精製したsaponin (Mi-saponin)に土壌菌加水分解法を適用し，培養液のether移行部よりprotobassic acid(**2a**), AcOEt移行部よりMi-glycoside I(**3a**)を得た。(Chart. 1)

第二節　protobassic acidの構造

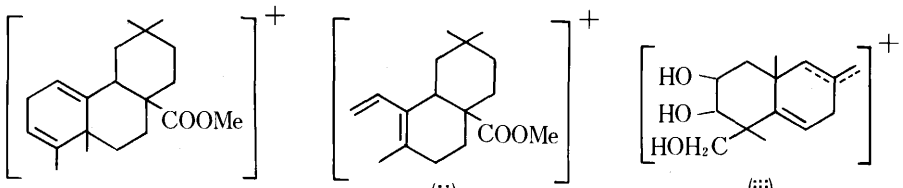
protobassic acid(**2a**)，$C_{30}H_{48}O_6$，mp. 310-312°，$[\alpha]_D$ +22.7°(py.)，IR(KBr)cm^{-1}：3560，3470(OH)，1680(COOH)はMassでm/e 504にM^+がm/e 248(base peak)に**1a**と同じくC環のreverse Diels-Alder開裂によるfragment ion peakが観測される。**2a**はCH_2N_2で処理した後，Ac_2O-pyridineでアセチル化すると，triacetate(**2c**)，IR(Nujol)cm^{-1}：3540(w. OH)，1755が得られる。(Fig. 2)，**2c**のPMR(Table. 1)において6個のメチル基は，いずれもsingletに現われており，olefinic protonが1個しか存在しないことから**2a**はΔ^{12} oleanene系トリテルペノイドと考えられる。**2c**の3α-Hは**1c**と同じくJ=4Hzのdoubletで観測されることから2β-OH，3β-OHの存在が推定される。**2c**はそのIRで水酸基の吸収が見られ，PMRでこの水酸基のつけ根のproton ⌯CHOHがδ. 4. 41 (1H, m, $W_{\frac{1}{2}}^{h}$=8Hz)に観測されることからaxial水酸基と考えられる。さらに**1c**，**2c**共に6個の3級メチル基が存在するが，**2c**の2個の3級メチル(C-4β，C-8β)は**1c**と比較すると0.15-0.25ppm程度，低磁場にshiftしていることからaxial水酸基の位置はC-6位と考えられる。このことは**2c**が，対応するcarbonyl化合物(**2d**)を与えること，さらに**2a**の誘導体が酸処理や$POCl_3$による脱水反応で，対応する**1a**の誘導体を与えることからも明らかである。1級水酸基の位置は**1a**の場合と同様にC-23位と推定した。以上のPMRの解析からprotobassic acidは2β,3β,6β,23-tetrahydroxy-olean-12-en-28-oic acid(**2a**)の構造を持つことが明らかになった。さらに，このことは**2b**の高分解能マススペクトル(Table. 2)において**2b**のfragmentationの様式がその分子ion peak(M^+)が**1b**に比し18質量単位大きい以外は**1b**の場合と類似していることからも支持される。すなわち**2b**の6β-OHの脱水脱離により**1b**となり，それがさらに**1b**と同様のfragmentation様式を与えたものと考えると良く説明がつく。

以上の結果を総合してprotobassic acidは**2a**式で表わされることが明らかになった。ここに得られたprotobassic acidは新しいsapogenolである。

Table. 1 ($CDCl_3$, δ)*

	1c **	2c ***
$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-C\underline{H_3}$	0.94(6H), 0.95, 1.05, 1.26, 1.34 (3H each, all s)	0.91, 0.94, 1.03, 1.09, 1.42, 1.58 (3H each, all s)
$-OCOC\underline{H_3}$	1.99, 2.04, 2.08 (3H each, all s)	2.00, 2.02, 2.06 (3H each, all s)
$-COOC\underline{H_3}$	3.63 (3H, s)	3.63 (3H, s)
$-C_{(23)}\underline{H_2}OAc$	3.81, 4.22 (2H, ABp, J=12Hz)	3.87, 3.91 (2H, ABq, J=13Hz)
$C_{(6)}\underline{H}OH$	———	4.41 (1H, m, $W_{\frac{h}{2}}$=8Hz)
$=\overset{\vert}{C}_{(6)}\underline{H}$	5.50-5.70 (1H, m)	———
$C_{(3)}\underline{H}OAc$	5.02 (1H, d, J=4Hz)	4.86 (1H, d, J=4Hz)
$C_{(2)}\underline{H}OAc$ / $=\overset{\vert}{C}_{(12)}\underline{H}$	5.32-5.48 (2H)****	5.24-5.46 (2H)****

* Abbreviation : ABq=AB type quartet, d=doublet, m=multiplet, s=singlet.
** Measured at 100 MHz.
*** Measured at 90 MHz.
**** Signal patterns are unclear due to the overlapping.



(i) (ii) (iii)

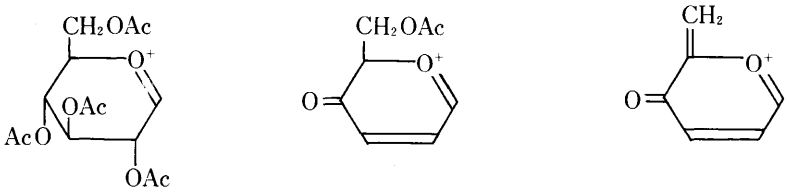
		1b		2b	
	calcd.	obsvd.	relative intensity(%)	obsvd.	relative intensity(%)
$C_{31}H_{50}O_6$ (M^+, 2b)	518.361	——	—	518.360	2
$C_{31}H_{48}O_5$((M^+, 1b)	500.350	500.348	7	500.353	4
$C_{20}H_{30}O_2$ (i)	302.225	302.222	8	302.226	5
$C_{17}H_{26}O_2$ (ii)	262.193	262.193	40	262.191	52
$C_{14}H_{22}O_3$ (iii)	238.157	238.155	28	238.159	14
$C_{15}H_{23}$ (ii-$COOCH_3$)	203.180	203.179	100	203.181	100

(Table. 2)

前述の様にprotobassic acid(**2a**) が容易にbassic acid(**1a**) に変換されることから protobassic acid が真正sapogenol であり，アカテツ科に属する種々の植物から単離されているbassic acid は酸加水分解時に二次的に生成したartefact sapogenol であると考えられる。

第三章　Mi-glycoside I の構造研究

前章で得たMi-glycoside I (**3a**)，$C_{36}H_{58}O_{11}\cdot\frac{1}{2}H_2O$，mp. 300-304°，$[\alpha]_D$+38.5°(MeOH)，IR(KBr) cm^{-1}：3400(OH)，1698(COOH) は，Mi-saponin の緩和な酸加水分解でも得られる。そのmethyl ester pentacetate(**3c**)，IR(Nujol)cm^{-1}：3560，3435(w. OH)，1760 のMass では，aldohexopyranosl の acetate に由来するm/e 331 (i)，m/e 169 (ii)，m/e 109 (iii) のfragment ion peak が観測される。(Fig. 3)



m/e 331 (i)　　m/e 169 (ii)　　m/e 109 (iii)

Fig. 3

methyl ester(**3b**) は，HIO_4 分解では，**2b** を単一に与え，酸加水分解では**1b** とglucose を与える。従ってMi-glycoside I(**3a**)はprotobassic acid(**2a**)のglucosideであると考えられる。**3c** のPMR ($CDCl_3$，δ) では4.55(1H, d, J=7Hz) にanomeric proton のsignal が見られ，そのJ値からglucose はβ-結合していることが明らかになった。**3b** はCH_3I/Ag_2O/DMFの条件でメチル化するとhexa-O-methyl ether methyl ester(**3d**)，IR(CCl_4)cm^{-1}：3600(w. OH)，1728 を与える。そのPMR ($CDCl_3$，δ)では4.41(1H, m, $W_{\frac{h}{2}}$=9Hz) にaglycone 部分の6α-H に由来するsignal が観測される。**3d** を無水 HCl-MeOH によりメタノリシスして得られるaglycone 部分をアセチル化すると **4**，IR(CCl_4)cm^{-1}：1732 (OAc, COOMe) が得られる。**4** のPMR($CDCl_3$，δ) では2.08(3H, S, $OCOCH_3$)，3.24，3.33，3.63 (3H each, all s，2xOCH_3，$COOC\underline{H}_3$)，5.14(1H, d, J=4Hz，$>C_{(3)}\underline{H}-OAc$)，5.26-5.46 (1H, m, $=C_{(12)}\underline{H}$)，5.46-5.67(1H, m, $=C_{(6)}\underline{H}$) にsignal が観測される。δ. 5.14に$>C_{(3)}HOAc$ が観測されることからglucose の結合位置はprotobassic acid(**2a**) の3β-OH であることが判明した。一方，**3d** をメタノリシスして得られるメチル化糖はmethyl 2, 3, 4, 6-tetra-O-methyl-glucopyranoside であることをGLC，TLC により同定した。

以上の結果を総合してMi-glycoside I は3-O-β-D-glucopyranosyl protobassic acid(**3a**) の構造を持つことが明らかになった。

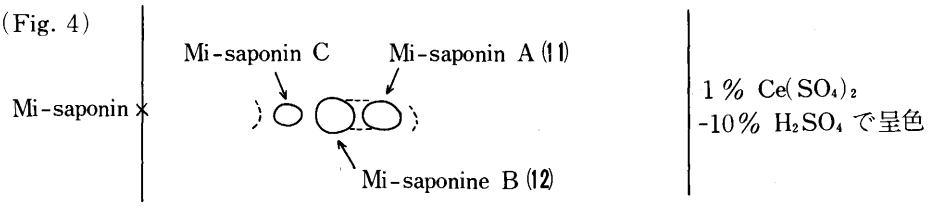
第四章　Mi-saponin A の構造研究

第一節　Mi-saponin の分離

第二章で得たMi-saponin はTLC上3種のsaponin の混合物であり(Fig. 4)，これをcolumn chromatography により分離しmajor saponin としてMi-saponin A(**11**)，Mi-saponin B(**12**) をminor saponinとし

てMi-saponin C を得た。

(Fig. 4)



展開溶媒, n-BuOH-AcOH-H_2O=(4：1：5, 上層)

第二節 Mi-saponin A の構造

Mi-saponin A (**11**), $C_{58}H_{94}O_{27}\cdot 2H_2O$, mp. 235-238°, $[\alpha]_D$ −33.1°(MeOH), IR(KBr)cm^{-1}： 3385 (OH), 1737(COO) は土壌菌加水分解法によりprotobassic acid(**2a**) およびMi-glycoside I(**3a**) を与える。一方**11** を酸加水分解すると糖部分としてarabinose, xylose, rhamnose およびglucose が得られる。

11 をアルカリ加水分解すると**3a** が単一に得られることからglucose 以外の糖は, **2a**の17β-COOH にester 型に結合していると考えられる。**11** を CH_3I/DMSO/NaH でメチル化すると pentadeca-O-methyl ester(**11a**), $C_{73}H_{124}O_{27}$, IR(CCl_4)cm^{-1}：3550(w. OH), 1745(COO)を与える。(Fig. 5) **11a**をメタノリシスするとmethyl 2, 3, 4-tri-O-methyl-rhamnopyranoside, methyl 2, 3, 4, 6-tetra-O-methyl-glucopyranoside, methyl 2, 4-di-O-methyl-xylopyranoside, methyl 2, 3-di-O-methyl-rhamnopyranoside およびmethyl 3, 4-di-O-methyl-arabinopyranoside の5種のメチル化糖を与える。**11a** をTHF 中 Li-AlH_4 で還元することによりaglycone 部分として**5**, IR(CCl_4)cm^{-1}： 3640, 3560(OH) と, 対応するoligosaccharide 部分として**6**, IR(CCl_4)cm^{-1}：3540(OH) を得た。(Fig. 5)

5 はPMR で6個のメトキシル基のsignal が観測され, メタノリシスするとmethyl 2, 3, 4, 6-tetra-O-methyl-glucopyranoside を与える。一方, **6**を同様にメタノリシスするとmethyl 2, 3, 4-tri-O-methyl-rhamnopyranoside, methyl 2, 3-di-O-methyl-xylopyranoside, methyl 2, 3-di-O-methyl-rhamnopyranoside の他に, 3, 4-di-O-methyl-arabitol と考えられる化合物が得られた。**6** のPMR($CDCl_3$, δ) では,4.60 (1H, d, J=8Hz), 4.98(1H, br. s), 5.21(1H, br. s) に3個のanomeric proton のsignal が観測され, **6** をメタノリシスして得られるメチル化糖との比較からxylose はβ結合しているものと考えられる。次に**11** の糖部分の構造を明らかにするため**11**のcrude hesperidinase による酵素分解を行ない, protobassic acid(**2a**) の他に, AH-1(**7**), $C_{35}H_{56}O_{10}\cdot \frac{1}{2}H_2O$, mp. 196.5-199°, IR(KBr)cm^{-1}： 3400(OH), 1740(COO), AH-2(**9**), $C_{46}H_{74}O_{18}\cdot 3H_2O$, mp. 234-236°, IR(KBr)$cm^{-1}$：3375(OH), 1750(COO), AH-3(**10**), $C_{52}H_{84}O_{22}\cdot 3H_2O$, mp. 236-238.5°, IR(KBr)cm^{-1}：3400(OH), 1725(COO) と仮称する三種のprosapogenol を得た。

一方, **9** をcrude takadiastase A による酵素分解にかけ, AHT-1(**8**), $C_{41}H_{66}O_{14}\cdot H_2O$, mp. 235-238°, IR(KBr)$cm^{-1}$：3450(OH), 1751(COO) と仮称するまた別のprosapogenol を得た。(Fig. 6)

7 をCH_3I/DMSO/NaH でメチル化して得られるhexa-O-methyl ether(**7a**), IR(CCl_4)cm^{-1}： 3400

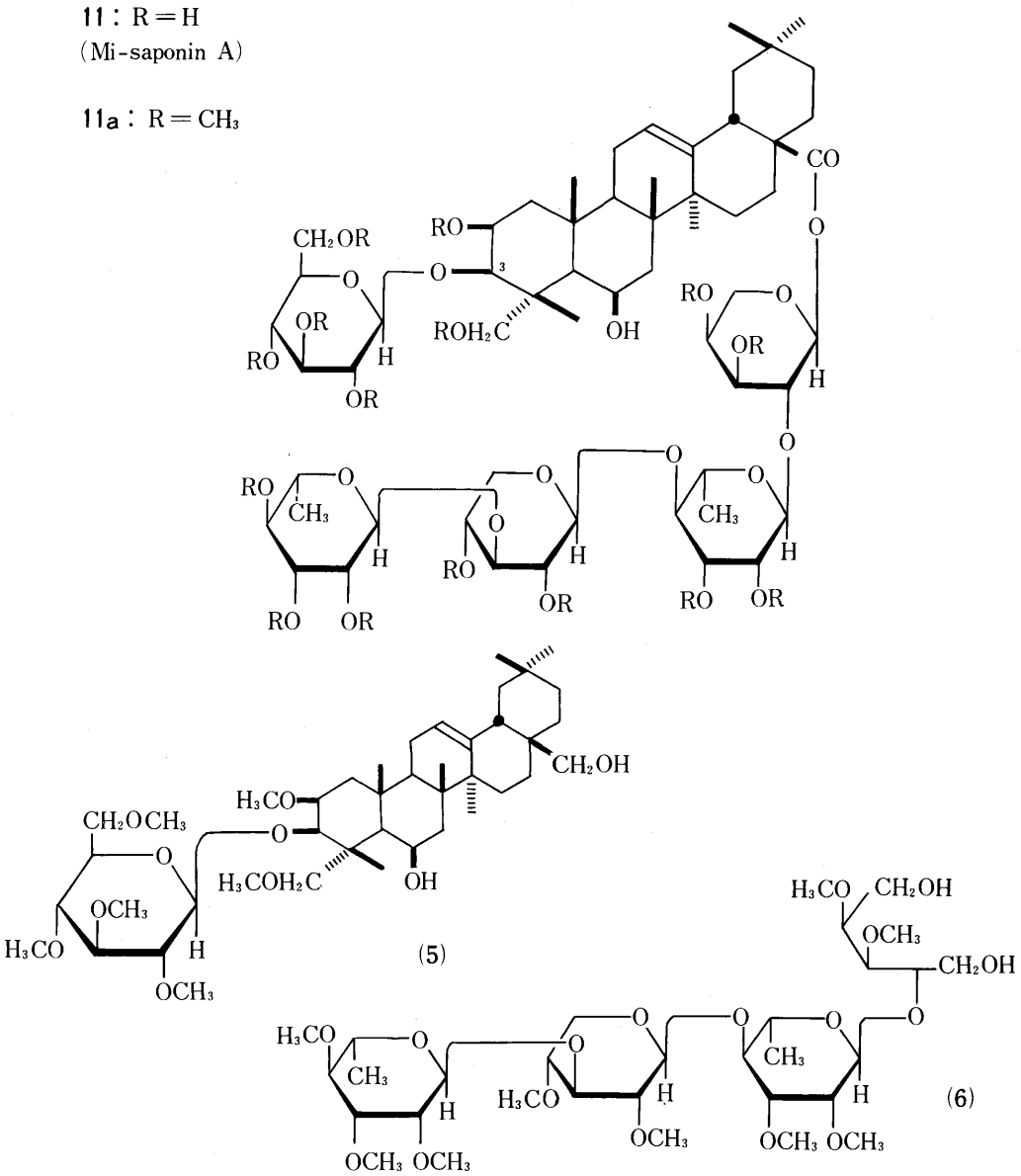
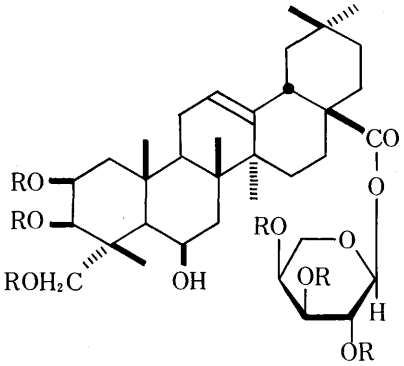


Fig. 5

(w. OH), 1722(COO) をメタノリシスすると methyl 2, 3, 4-tri-O-methyl-arabinopyranoside を与える。

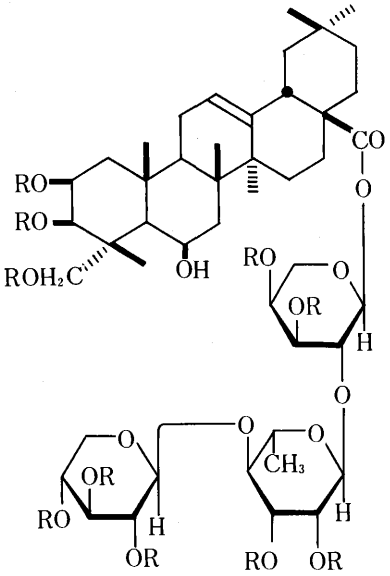
一方, **7** の hexaacetate(**7b**) の PMR($CDCl_3$, δ) では, 5.55(1H, d, J=5.5Hz) に ester-glycoside 結合している anomeric proton の signal が見られる。以上の結果より **2a** の 17β-COOH に直接結合している arabinose は α- 結合していると推定される。酵素分解により得られた **8**, **9**, **10** の3種の prosapogenol を CH_3I/DMSO/NaH によりメチル化すると, それぞれ octa-O-methyl ether(**8a**), deca-O-methyl ether(**9a**) および dodeca-O-methyl ether(**10a**) を与える。**8a**, **9a**, **10a** をメタノリシスすると **8a** からは methyl 2, 3, 4-tri-O-methyl-rhamnopyranoside, methyl 3, 4-di-O-methyl-arabinopyranoside



7 : R = H (AH-1)

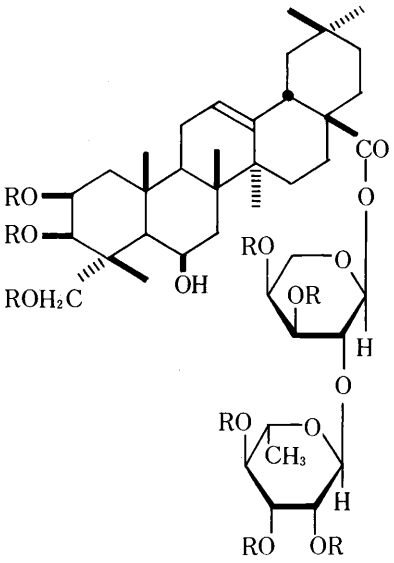
7a : R = CH_3

7b : R = Ac



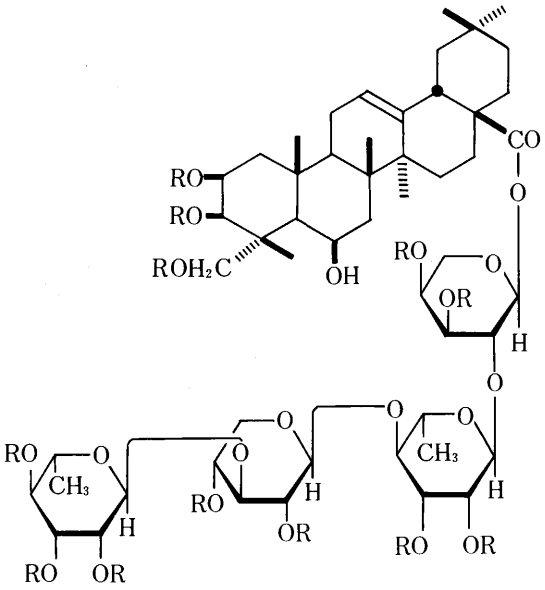
9 : R = H (AH-2)

9a : R = CH_3



8 : R = H (AHT-1)

8a : R = CH_3



10 : R = H (AH-3)

10a : R = CH_3

Fig. 6

の2種，**9a** からは，methyl 2, 3, 4-tri-O-methyl-xylopyranoside，methyl 2, 3-di-O-methyl-rhamnopyranoside, methyl 3, 4-di-O-methyl-arabinopyranoside の3種，**10a** からは methyl 2, 3, 4-tri-O-methyl-rhamnopyranoside，methyl 2, 4-di-O-methyl-xylopyranoside，methyl 2, 3-di-O-methyl-rhamnopyranoside，methyl 3, 4-di-O-methyl-arabinopyranoside の4種がそれぞれ得られた。以上の結果を総合して AH-1，AHT-1，AH-2，および AH-3 の構造は糖の結合様式を除きそれぞれ，**7**，**8**，**9**，**10** 式で示されることが明らかになった。

Mi-saponin A (**11**) を構成する各糖の結合様式は次の様にして決定した。glucose および xylose は上述の PMR の解析からいずれも β- 結合と決定される。arabinose の結合様式は **7b** の PMR の解析から α- 結合と考えられる。

残る2個の rhamnose の結合様式は Klyne 則を適用して決定した。すなわち $\Delta[M]_D=[M]_D(\mathbf{10})-[M]_D(\mathbf{9})=-109°$，$\Delta[M]_D=[M]_D(\mathbf{8})-[M]_D(\mathbf{7})=-114°$ と対応する $[M]_D$ (methyl-α-L-rhamnopyranoside)$=-111°$，$[M]_D$ (methyl-β-L-rhamnopyranoside)$=+170°$ との比較から2個の rhamnose はいずれも α- 結合しているものと推定される。以上の結果を総合して Mi-saponin A の構造は **11** 式で表わされることが明らかになった。

第五章　Mi-saponin B の構造研究

Mi-saponin B (**12**)，$C_{63}H_{102}O_{31}\cdot 2H_2O$，mp. 250-253°，$[\alpha]_D$ −45.0° (MeOH)，IR (KBr) cm^{-1}：3380 (OH)，1750 (COO) は土壌菌加水分解法により protobassic acid (**2a**) および Mi-glycoside I (**3a**) を与

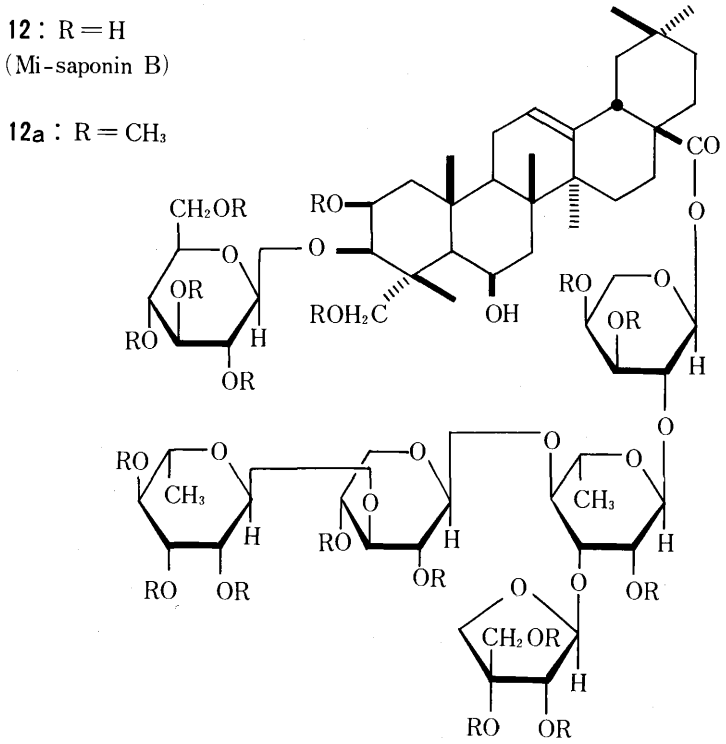


Fig. 7

える。一方，**12** を酸加水分解すると糖部分として arabinose，xylose，rhamnose，glucose の他に apiose*[1] と思われる化合物を与える。**12** をアルカリ加水分解すると **3a** が単一に得られることから glucose 以外の糖は **2a** の 17β-COOH に ester 型に結合していることが考えられる。**12** を CH_3I/DMSO/NaH でメチル化すると heptadeca-O-methyl ether(**12a**)，$C_{80}H_{136}O_{31}$，IR(CCl_4)cm^{-1}：3450(w. OH)，1740(COO) を与える。(Fig. 7)

12a をメタノリシスすると methyl 2, 3, 4-tri-O-methyl-rhamnopyranoside，methyl 2, 3, 4, 6-tetra-O-methyl-glucopyranoside, methyl 2, 4-di-O-methyl-xylopyranoside, methyl 2-O-methyl-rhamnopyranoside および methyl 2, 3, 4-tri-O-methyl-D-apio-D-furanoside*[2] の 6 種のメチル化糖が得られる。**12a** を THF 中 $LiAlH_4$ で還元すると aglycone 部分として **5**(Fig. 5) と対応する oligosaccharide 部分として **13**，IR(CCl_4)cm^{-1}：3450(OH) が得られる。(Fig. 8)

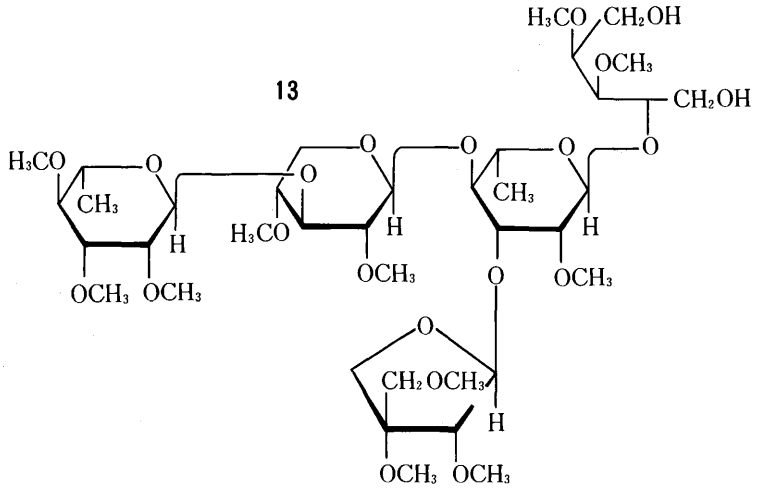


Fig. 8

13 をメタノリシスすると methyl 2, 3, 4-tri-O-methyl-rhamnopyranoside，methyl 2, 4-di-O-methyl-xylopyranoside，methyl 2-O-methyl-rhamnopyranoside, methyl 2, 3, 4-tri-O-methyl-D-apio-D-furanoside の他に，3, 4-di-O-methyl-arabitol と考えられる化合物が得られる。**13** の PMR($CDCl_3$，δ) では，4.50(1H, d, J=8Hz)，4.90(1H, br. s)，5.11(1H, br. s)，5.19(1H, br. s) に 4 個の anomeric proton の signal が観測され，**12a** をメタノリシスして得られるメチル化糖との比較から xylose は β-結合しているものと考えられる。以上の結果より Mi-saponin B(**12**) は protobassic acid(**2a**) の 3β-OH に結合している glucose 以外の糖は全て 17β-COOH に ester 型に結合しており，そのうち rhamnose の 3, 4 位で分枝構造していることが明らかになった。**12** の糖部分の構造を明らかにするため **12** の緩和な部分加水分解(0.2N HCl-MeOH, r. t) を行ない部分加水分解物 **14**(=Mi-saponin A(**11**)，mp. 235-238°，IR(KBr)cm^{-1}：3380(OH)，1735(COO) を得た。

＊1) 後述する実験より apiose であることが確認される。

＊2) 標品と TLC, GLC, PMR および $[\alpha]_D$ により同定した。

14の構造を確認するため**14**をCH_3I/DMSO/NaHでメチル化しpentadeca-O-methyl ether(**14a**=**11a**), $C_{73}H_{124}O_{27}$とした。

14aのIRおよびPMRはMi-saponin A pentadeca-O-methyl ether(**11a**)のそれと全く一致することより，両者は同一物質と考えられる。このことは**14a**および**11a**をメタノリシスして得られるメチル化糖が全く一致することからも明らかである。以上の結果からMi-saponin B(**12**)はMi-saponin A(**11**)の糖鎖の末端でないrhamnoseの3位にさらにapioseが結合したものと考えられる。apioseの結合様式はKlyne則を適用して決定した。すなわち$\Delta[M]_D=[M]_D$(**12a**)-$[M]_D$(**11a**)=−175°と対応する$[M]_D$(methyl 2, 3, 4-tri-O-methyl-α-D-apio-D-furanoside=+239°), $[M]_D$(methyl 2, 3, 4-tri-O-methyl-β-D-apio-D-furanoside=−163°)との比較よりβ-結合しているものと考えられる。

以上の結果を総合してMi-saponin Bの構造は**12**式で表わされることが明らかになった。apioseがsaponinの構成糖として見出されたのは珍しい例である。

結　論

1）Madhuca longifoliaの粗saponinを酸加水分解して得られるsapogenol混合物のうち，major sapogenolはbassic acid(**1a**)であることを明らかにした。

2）精製saponin(Mi-saponin)に土壌菌加水分解法を適用してprotobassic acid(**2a**)およびMi-glycoside I(**3a**)と命名した2種の新化合物を得て，それらの構造を決定した。さらに種々の検討から**2a**が本植物中の真正sapogenolであり，**1a**はartefact sapogenolであることを明らかにした。

3）Mi-saponinのうち，major saponinであるMi-saponin A(**11**)およびMi-saponin B(**12**)の構造を決定した。

論文の審査結果の要旨

Mudhuca longifolia種子サポニン，Mi-saponinは酸加水分解によりbassic acidを与えるが，これは二次的生成物であり土壌菌加水分解によりprotobassic acidが得られ，これが真正アグリコンであることを明らかにした。さらにMi-saponinを分離しA，BおよびCを得，そのうちMi-saponin AおよびBの構造を決定した。

Mi-saponin Aは3-O-β-D-glucopyranosyl-28-O-[α-L-rhamnopyranosyl (1→3)-β-D-xylopyranosyl (1→4)-α-L-rhamnosyl (1→2)-α-L-arabinopyranosyl]-protobassic acidであり，Mi-saponin BはAのapiosideである。

以上の結果，本論文は学位論文の価値があることを認める。