



|              |  |
|--------------|--|
| 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          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/31214">https://hdl.handle.net/11094/31214</a>  |
| 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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 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  |
| 学位の種類   | 薬 学 博 士  |
| 学位記番号   | 第 3 3 2 0 号  |
| 学位授与の日付 | 昭 和 5 0 年 3 月 2 5 日  |
| 学位授与の要件 | 薬学研究科薬品化学専攻<br>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 <i>Madhuca longifolia</i> (Linne)<br><i>Macbride</i> の種子 saponin の構造 |
| 論文審査委員  | (主査)<br>教 授 吉岡 一郎<br>(副査)<br>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。

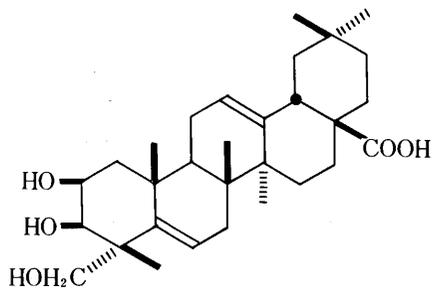
まず、粗 saponin を酸加水分解して得られる sapogenol 混合物のうち、major sapogenol はアカテツ科に属する種々の植物から単離されている bassic acid (1a) と同一物質であることを明らかにした。次に Mi-saponin に土壤菌加水分解法を適用して真正 sapogenol (protobassic acid (2a) と命名) および pro-sapogenol (Mi-glycoside I (3a) と命名) を得てそれらの構造を明らかにした。protobassic acid が酸処理等で、容易に bassic acid に変換されることから、bassic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

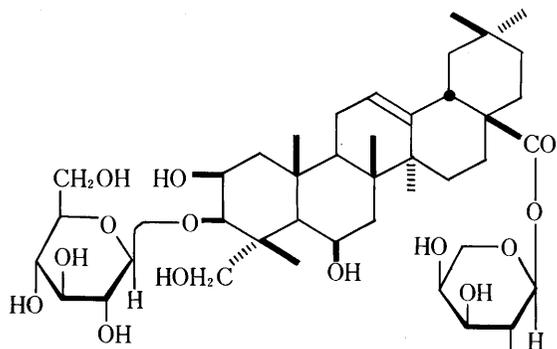
第一章 *Madhuca longifolia* の種子 sapogenol

第一節 bassic acid の単離

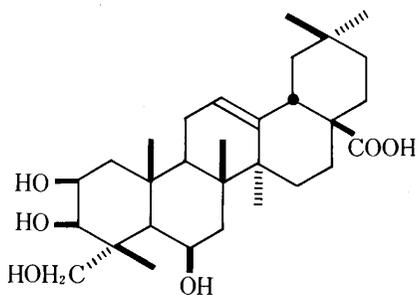
種子の皮部を取り除いて得た seed kernels を脱脂後、MeOH で加熱抽出する。MeOH ext.を n-BuOH /H<sub>2</sub>O で分画する。n-BuOH 層を濃縮後、ether 沈殿により粗 saponin を得る。ついで粗 saponin を15%



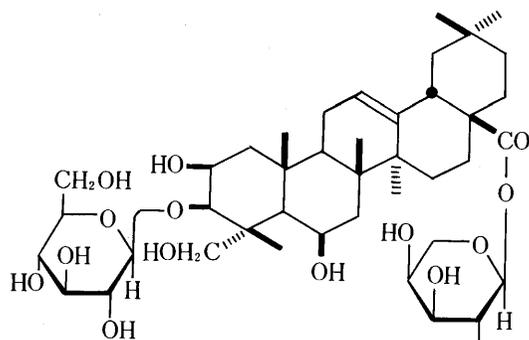
bassic acid (1a)



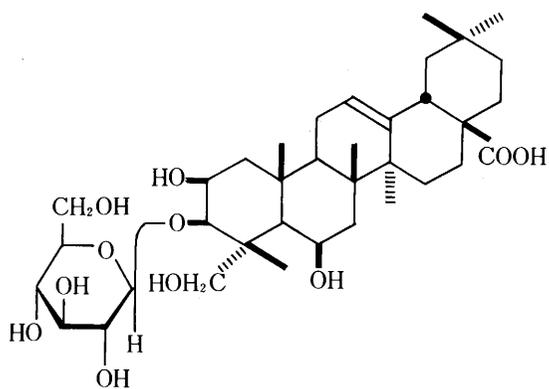
Mi-saponin A (11)



protobassic acid (2a)



Mi-saponin B (12)



Mi-glycoside I (3a)

(Fig. 1)

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-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)

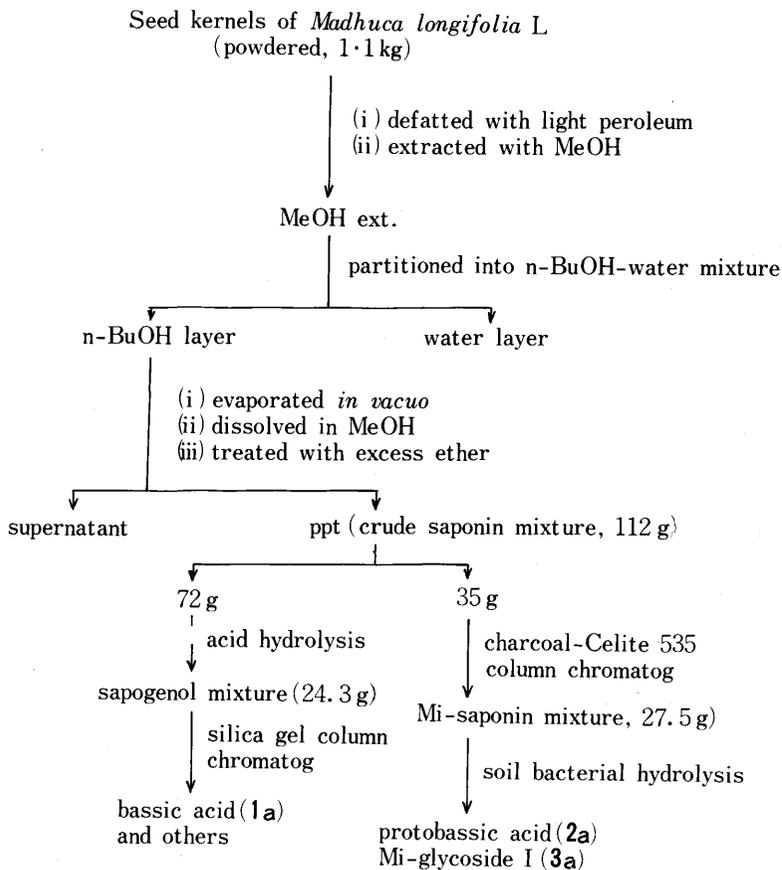


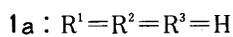
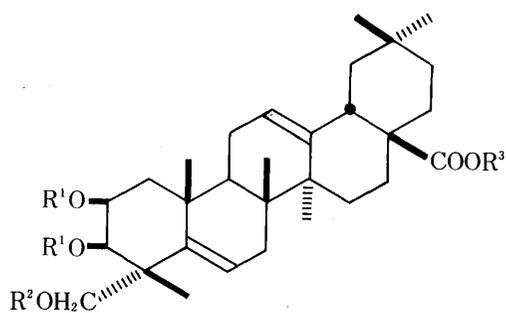
Chart. 1

## 第二節 basic acid の構造研究

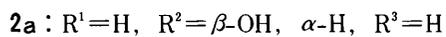
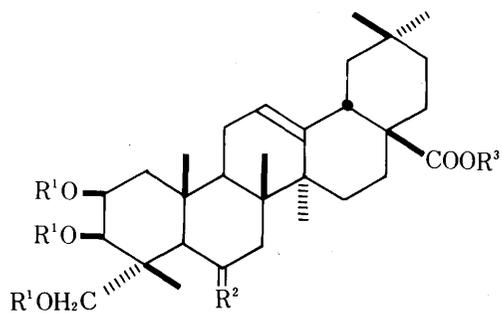
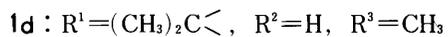
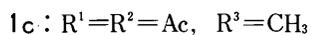
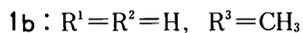
**1a** (=bassic acid), C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>5</sub>, mp. 289-291°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub>+87.5°(py.), IR(KBr)cm<sup>-1</sup>: 3430(OH), 1689(COOH) は, そのマススペクトル(Mass) で m/e 486 に分子 ion peak (M<sup>+</sup>) が m/e 248(base peak) に  $\Delta^{12}$  5 環性トリテルペノイドに特徴的な C 環の reverse Diels-Alder 開裂による fragment ion peak が現われている。**1a** は CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> で処理すると methyl ester (**1b**) をあたえる。

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

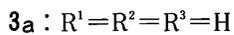
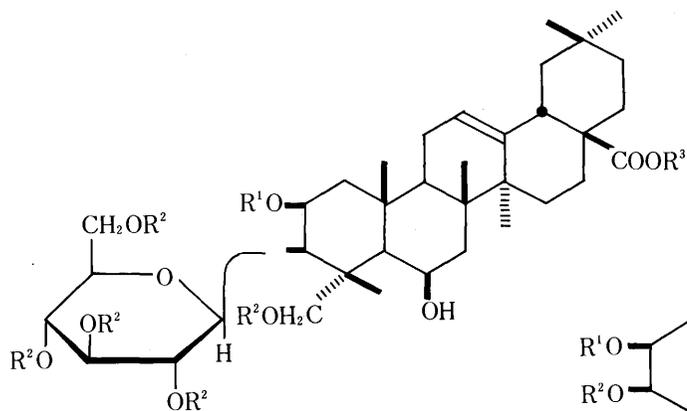
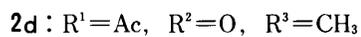
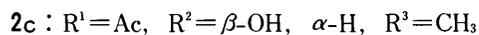
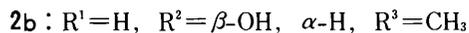
**1c** の PMR (Table. 1) において, 6 個のメチル基はいずれも singlet に現われていることより **1a** は  $\Delta^{12}$ -oleanene 系トリテルペノイドと考えられる。Table. 1 から明らかな様に **1c** には 2 個の olefinic proton が存在する。そのうち 1 個を C-12 位とすると, 残りの 1 個は AB 環に存在し, 三置換の二重結合上と推定され, その可能な位置は C-6 位 ( $\Delta^5$ ) となる。**1c** に存在する 2 個の 2 級水酸基のうち, 1 個を  $3\beta$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



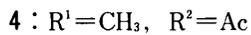
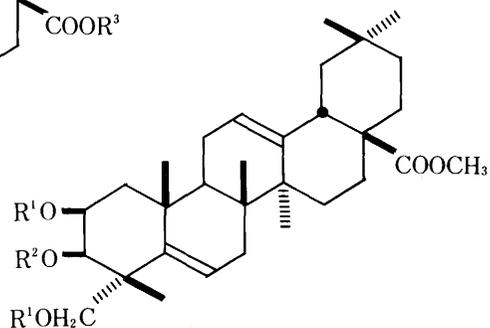
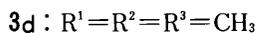
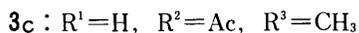
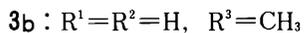
(bassic acid)



(protobassic acid)



(Mi-glycoside I)



(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  $2\beta, 3\beta, 23$ -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 basic 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ため、**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 basic 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) に土壤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.  $310-312^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25} +22.7^\circ$  (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  $D^{12}$  oleanene 系トリテルペノイドと考えられる。**2c** の  $3\alpha$ -H は **1c** と同じく  $J=4$  Hz の doublet で観測されることから  $2\beta$ -OH,  $3\beta$ -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  $\text{=CHOH}$  が  $\delta$ . 4.41 (1H, m,  $W_{1/2}=8$  Hz) 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-4 $\beta$ , C-8 $\beta$ ) は **1c** と比較すると 0.15-0.25 ppm 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  $2\beta, 3\beta, 6\beta, 23$ -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支持される。すなわち **2b** の  $6\beta$ -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れば良く説明がつく。

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<sub>3</sub>, δ)\*

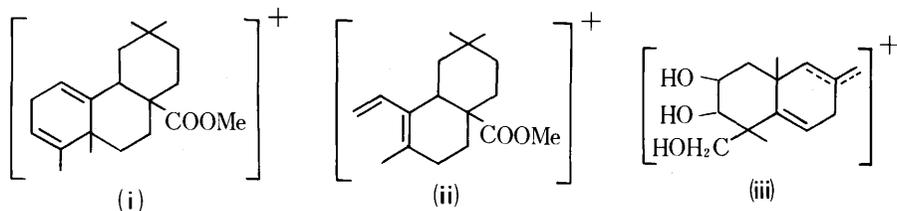
|  | 1c**  | 2c***  |
|--|---|--|
| $\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\   \end{array}$ | 0.94 (6H), 0.95, 1.05, 1.26,<br>1.34 (3H each, all s) | 0.91, 0.94, 1.03, 1.09, 1.42,<br>1.58 (3H each, all s) |
| $-\text{OCOCH}_3$  | 1.99, 2.04, 2.08<br>(3H each, all s)                  | 2.00, 2.02, 2.06<br>(3H each, all s)                   |
| $-\text{COOCH}_3$  | 3.63 (3H, s)  | 3.63 (3H, s)   |
| $-\text{C}_{23}\text{H}_2\text{OAc}$                           | 3.81, 4.22<br>(2H, ABp, J=12Hz)                       | 3.87, 3.91<br>(2H, ABq, J=13Hz)                        |
| $\text{C}_6\text{HOH}$   | —   | 4.41 (1H, m, $W\frac{1}{2}=8\text{Hz}$ )               |
| $=\text{C}_6\text{H}$  | 5.50-5.70 (1H, m)                                     | —  |
| $\text{C}_3\text{HOAc}$  | 5.02 (1H, d, J=4Hz)                                   | 4.86 (1H, d, J=4Hz)                                    |
| $\text{C}_2\text{HOAc}$  | 5.32-5.48 (2H)****                                    | 5.24-5.46 (2H)****                                     |
| $=\text{C}_{12}\text{H}$                                       |   |  |

\* 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.



|   | calcd.  | 1b      |                        | 2b      |                        |
|---|---------|---------|------------------------|---------|------------------------|
|   |         | obsvd.  | relative intensity (%) | obsvd.  | relative intensity (%) |
| $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}_6$ ( $\text{M}^+$ , 2b) | 518.361 | —       | —                      | 518.360 | 2                      |
| $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_5$ ( $\text{M}^+$ , 1b) | 500.350 | 500.348 | 7                      | 500.353 | 4                      |
| $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (i)                  | 302.225 | 302.222 | 8                      | 302.226 | 5                      |
| $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (ii)                 | 262.193 | 262.193 | 40                     | 262.191 | 52                     |
| $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (iii)                | 238.157 | 238.155 | 28                     | 238.159 | 14                     |
| $\text{C}_{15}\text{H}_{23}$ (ii-COOCH <sub>3</sub> )       | 203.180 | 203.179 | 100                    | 203.181 | 100                    |

(Table. 2)

前述の様に protobassic acid (**2a**) が容易に basic acid (**1a**) に変換されることから protobassic acid が真正 saponin 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 basic acid は酸加水分解時に二次的に生成した artefact saponin 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°,  $[\alpha]_D^{25} + 38.5^\circ$  (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, aldohexopyranosyl 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)

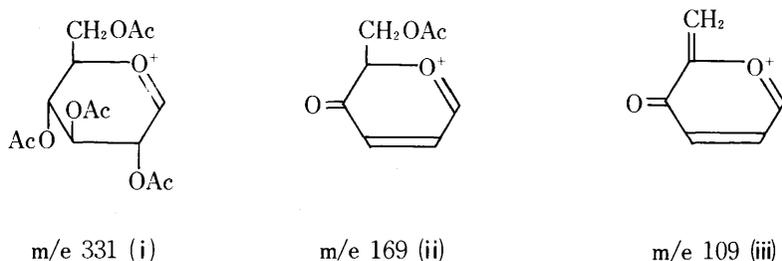


Fig. 3

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 ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ ) では 4.55 (1H, d,  $J=7$ Hz) に anomeric proton の signal が見られ, その J 値から glucose は  $\beta$ -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 ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ ) では 4.41 (1H, m,  $W_{1/2}=9$ Hz) に aglycone 部分の  $6\alpha$ -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 ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ ) では 2.08 (3H, s,  $OCOCH_3$ ), 3.24, 3.33, 3.63 (3H each, all s,  $2 \times OCH_3$ ,  $COOCH_3$ ), 5.14 (1H, d,  $J=4$ Hz,  $>C_3H-OAc$ ), 5.26-5.46 (1H, m,  $=C_{12}H$ ), 5.46-5.67 (1H, m,  $=C_6H$ ) に signal が観測される。 $\delta$ . 5.14 に  $>C_3H.OAc$  が観測されることから glucose の結合位置は protobassic acid (**2a**) の  $3\beta$ -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。

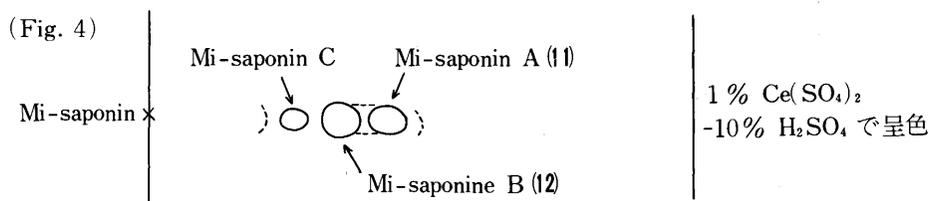
以上の結果を総合して Mi-glycoside I は 3-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl protobassic acid (**3a**) の構造を持つことが明らかになった。

### 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。



展開溶媒, n-BuOH-AcOH-H<sub>2</sub>O = (4 : 1 : 5, 上層)

## 第二節 Mi-saponin A の構造

Mi-saponin A (11),  $\text{C}_{58}\text{H}_{94}\text{O}_{27} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , mp. 235-238°,  $[\alpha]_D -33.1^\circ$  (MeOH), IR (KBr) $\text{cm}^{-1}$ : 3385 (OH), 1737 (COO) は土壤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 17 $\beta$ -COOH に ester 型に結合していると考えられる。11 を  $\text{CH}_3\text{I}/\text{DMSO}/\text{NaH}$  でメチル化すると pentadeca-O-methyl ester (11a),  $\text{C}_{73}\text{H}_{124}\text{O}_{27}$ , IR ( $\text{CCl}_4$ ) $\text{cm}^{-1}$ : 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  $\text{LiAlH}_4$  で還元することにより aglycone 部分として 5, IR ( $\text{CCl}_4$ ) $\text{cm}^{-1}$ : 3640, 3560 (OH) と, 対応する oligosaccharide 部分として 6, IR ( $\text{CCl}_4$ ) $\text{cm}^{-1}$ : 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 ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) では, 4.60 (1H, d,  $J=8\text{Hz}$ ), 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  $\beta$  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),  $\text{C}_{35}\text{H}_{56}\text{O}_{10} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , mp. 196.5-199°, IR (KBr) $\text{cm}^{-1}$ : 3400 (OH), 1740 (COO), AH-2 (9),  $\text{C}_{46}\text{H}_{74}\text{O}_{18} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , mp. 234-236°, IR (KBr) $\text{cm}^{-1}$ : 3375 (OH), 1750 (COO), AH-3 (10),  $\text{C}_{52}\text{H}_{84}\text{O}_{22} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , mp. 236-238.5°, IR (KBr) $\text{cm}^{-1}$ : 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),  $\text{C}_{41}\text{H}_{66}\text{O}_{14} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , mp. 235-238°, IR (KBr) $\text{cm}^{-1}$ : 3450 (OH), 1751 (COO) と仮称するまた別の prosapogenol を得た。(Fig. 6)

7 を  $\text{CH}_3\text{I}/\text{DMSO}/\text{NaH}$  でメチル化して得られる hexa-O-methyl ether (7a), IR ( $\text{CCl}_4$ ) $\text{cm}^{-1}$ : 3400

11 : R = H  
(Mi-saponin A)

11a : R = CH<sub>3</sub>

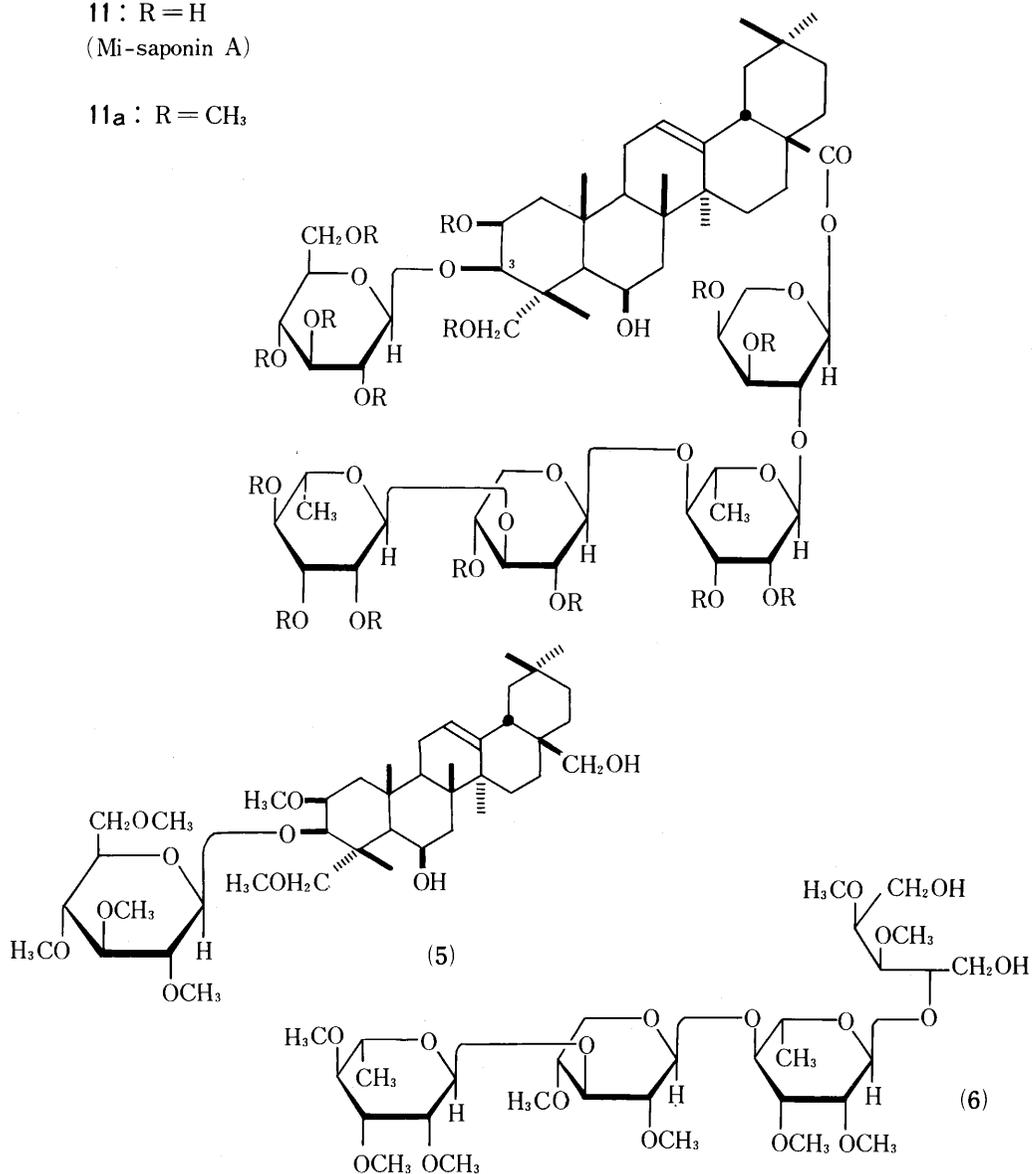
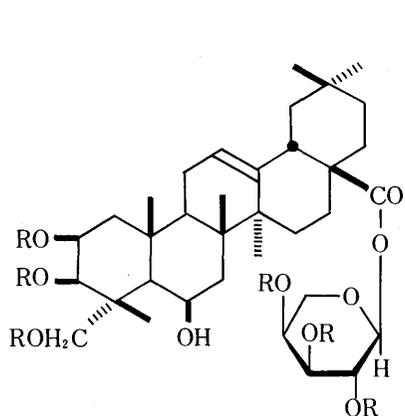


Fig. 5

(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。

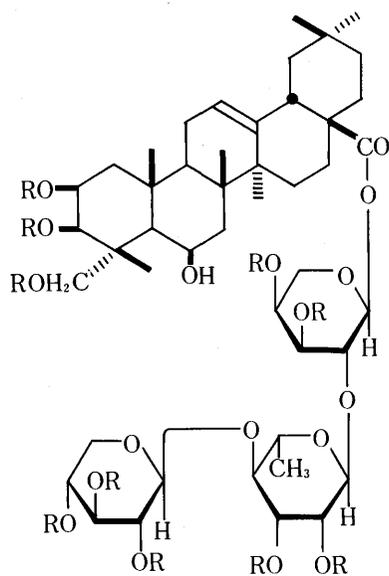
一方, 7 の hexaacetate (7b) の PMR (CDCl<sub>3</sub>, δ) では, 5.55(1H, d, J=5.5Hz) に ester-glycoside 結合している anomeric proton の signal が見られる。以上の結果より 2a の 17β-COOH に直接結合している arabinose は α-結合していると推定される。酵素分解により得られた 8, 9, 10 の 3 種の pro-sapogenol を CH<sub>3</sub>I/DMSO/NaH によりメチル化すると, それぞれ octa-O-methyl ether (8a), 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)

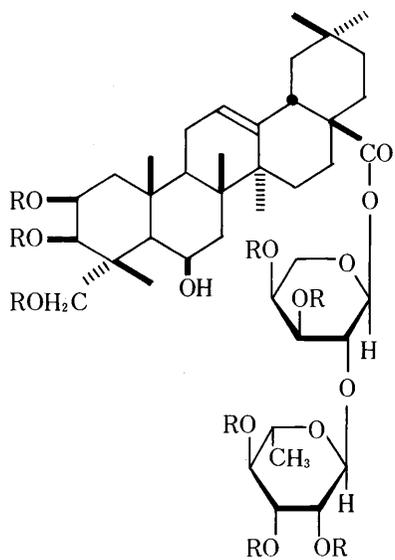
**7a** : R = CH<sub>3</sub>

**7b** : R = Ac



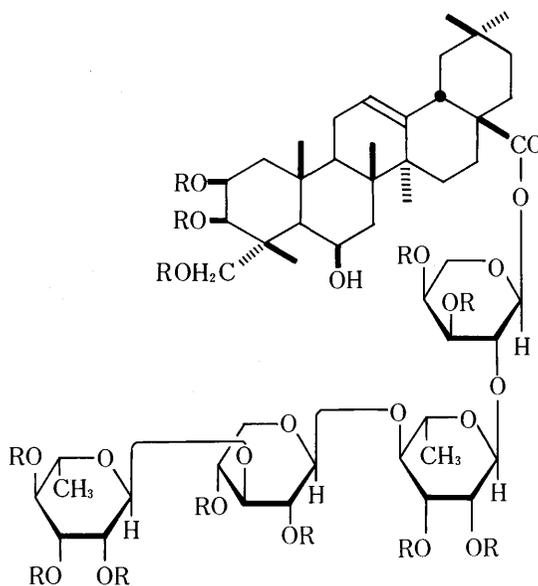
**9** : R = H (AH-2)

**9a** : R = CH<sub>3</sub>



**8** : R = H (AHT-1)

**8a** : R = CH<sub>3</sub>



**10** : R = H (AH-3)

**10a** : R = CH<sub>3</sub>

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  $\beta$ -結合と決定される。arabinose の結合様式は **7b** の PMR の解析から  $\alpha$ -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  $\Delta[M]_D = [M]_D(\mathbf{10}) - [M]_D(\mathbf{9}) = -109^\circ$ ,  $\Delta[M]_D = [M]_D(\mathbf{8}) - [M]_D(\mathbf{7}) = -114^\circ$  と対応する  $[M]_D$  (methyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside) =  $-111^\circ$ ,  $[M]_D$  (methyl- $\beta$ -L-rhamnopyranoside) =  $+170^\circ$  との比較から2個の rhamnose はいずれも  $\alpha$ -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°,  $[\alpha]_D -45.0^\circ$  (MeOH), IR(KBr)  $cm^{-1}$ : 3380 (OH), 1750 (COO) は土壤菌加水分解法により protobassic acid (**2a**) および Mi-glycoside I (**3a**) を与

**12**: R = H  
(Mi-saponin B)

**12a**: R = CH<sub>3</sub>

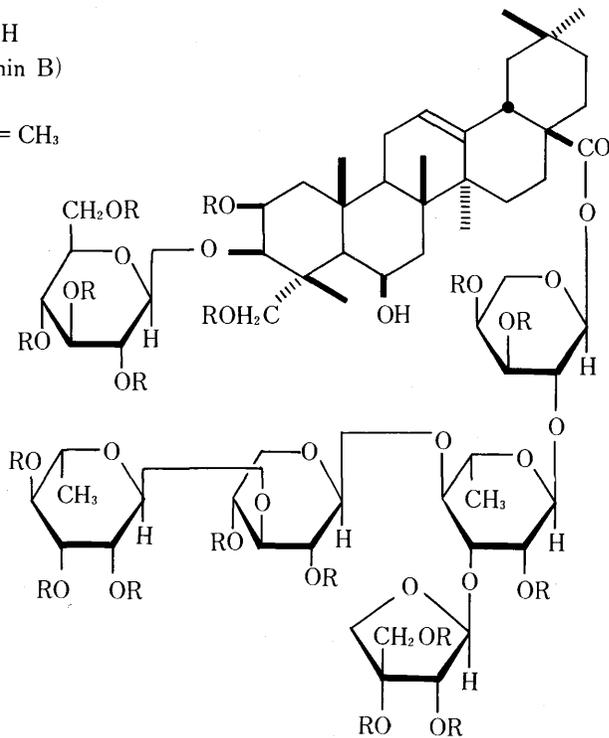


Fig. 7

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\*<sup>1)</sup> 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 17 $\beta$ -COOH に ester 型に結合していることが考えられる。**12** を CH<sub>3</sub>I/DMSO/NaH でメチル化すると heptadeca-O-methyl ether (**12a**), C<sub>80</sub>H<sub>136</sub>O<sub>31</sub>, IR (CCl<sub>4</sub>)cm<sup>-1</sup>: 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\*<sup>2)</sup> の 6 種のメチル化糖が得られる。**12a** を THF 中 LiAlH<sub>4</sub> 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<sub>4</sub>)cm<sup>-1</sup>: 3450 (OH) が得られる。(Fig. 8)

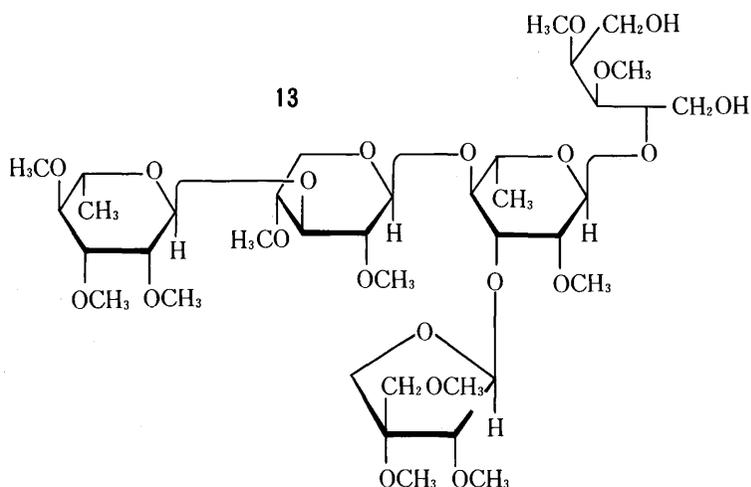


Fig. 8

**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<sub>3</sub>,  $\delta$ ) 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  $\beta$ -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 3 $\beta$ -OH に結合している glucose 以外の糖は全て 17 $\beta$ -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<sup>-1</sup>: 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<sub>3</sub>I/DMSO/NaHでメチル化しpentadeca-O-methyl ether(14a=11a), C<sub>73</sub>H<sub>124</sub>O<sub>27</sub>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 $\Delta[M]_D = [M]_D(12a) - [M]_D(11a) = -175^\circ$ と対応する $[M]_D$ (methyl 2, 3, 4-tri-O-methyl- $\alpha$ -D-apio-D-furanoside = +239°),  $[M]_D$ (methyl 2, 3, 4-tri-O-methyl- $\beta$ -D-apio-D-furanoside = -163°)との比較より $\beta$ -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)に土壤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壤菌加水分解により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- $\beta$ -D-glucopyranosyl-28-O-[ $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-xylopyranosyl(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -L-rhamnosyl(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -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。