

## センブリの成分研究 (第3報<sup>1)</sup>) トリテルペノイド及び フェノール配糖体について

菊地 正史, 菊地 正雄

### Studies on the Constituents of *Swertia japonica* MAKINO III. On the Triterpenoids and Phenol Glucoside

Masafumi KIKUCHI and Masao KIKUCHI

(Received November 22, 2004)

3 $\beta$ -Hydroxy-11-oxoolean-12-en-28-oic acid, maslinic acid, hederagenin, 3 $\beta$ -hydroxy-13(18)-oleanen-28-oic acid, erythrodiol 3-O-palmitate, and 3-O- $\beta$ -D-glucopyranosylbenzoic acid methyl ester were isolated together with reported triterpenoids, thysanolactone and oleanolic acid from the whole plants of *Swertia japonica* MAKINO. Their structures were determined on the basis of spectral data.

**Key words** — *Swertia japonica*; Gentianaceae; triterpenoid; phenol glucoside

著者らは先に、センブリ *Swertia japonica* MAKINO (Gentianaceae) から新規のセコイリドイド配糖体及びリグナン配糖体を単離し、それらの化学構造について報告した<sup>1,2)</sup>。今回、更に他の成分を検索したところ、すでにセンブリから単離報告されている thysanolactone (1)<sup>3)</sup>と oleanolic acid (2)<sup>4,5)</sup>の他に5種のトリテルペノイド (3-7) 及び1種のフェノール配糖体 (8) を単離することができたので、それらの構造について報告する。

前報<sup>2)</sup>に詳述したMeOHエキスのCHCl<sub>3</sub>, Et<sub>2</sub>O, AcOEt, BuOH, H<sub>2</sub>O可溶部のうち、CHCl<sub>3</sub>画分をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付して、トリテルペノイド1, 2, 7及び3-6を得た。3-6はトリメチルシリルジアゾメタンでメチル化後、分取HPLCによりトリテルペノイドメチルエステル (3a-6a) を得た。BuOH画分からはシリカゲルカラムクロマトグラフィー及び分取HPLCにより1種のフェノール配糖体 (8) を得た。

化合物3aは無晶形粉末として得られ、分子式は高分解能 (HR)-電子イオン化 (EI)-MS から C<sub>31</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub> と決定した。<sup>1</sup>H-NMR スペクトルにおい

ては、7個の第3級メチル基のプロトン [ $\delta_H$  0.79, 0.91, 0.93, 0.94, 0.99, 1.09, 1.36 (each 3H, s)], カルボニル基に隣接したメチンプロトン [ $\delta_H$  2.32 (1H, s, H-9)], 二重結合に隣接したメチンプロトン [ $\delta_H$  3.01 (1H, dd,  $J$  = 12.8, 4.0 Hz, H-18)], 酸素官能基の付け根のメチンプロトン [ $\delta_H$  3.21 (1H, m, H-3)], カルボメトキシル基のメチルプロトン [ $\delta_H$  3.62 (3H, s, OCH<sub>3</sub>)] 及びオレフィンプロトン [ $\delta_H$  5.64 (1H, s, H-12)] に基づくシグナルが認められる。

以上のことから、本化合物は methyl 3 $\beta$ -hydroxy-11-oxoolean-12-en-28-oate と推定され、文献値 (<sup>1</sup>H- 及び <sup>13</sup>C-NMR スペクトル)<sup>6,7)</sup> との比較により同定した。

化合物4aは、無晶形粉末として得られ、分子式はHR-EI-MSからC<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>と決定した。<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにおいては、7個の第3級メチル基のプロトン [ $\delta_H$  0.72, 0.83, 0.90, 0.93, 0.98, 1.03, 1.13 (each 3H, s)], 二重結合に隣接したメチンプロトン [ $\delta_H$  2.86 (1H, dd,  $J$  = 13.4, 4.9 Hz, H-18)], 酸素官能基の付け根の2個のメチンプロトン [ $\delta_H$  3.00 (1H, d,  $J$  = 9.3 Hz, H-3), 3.67 (1H, m, H-2)], カルボメトキシル基のメチ

ルプロトン [ $\delta_{\text{H}}$  3.62 (3H, s, OCH<sub>3</sub>)] 及びオレフィンプロトン [ $\delta_{\text{H}}$  5.28 (1H, m, H-12)] に基づくシグナルが認められる。

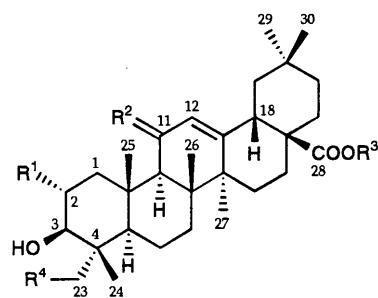
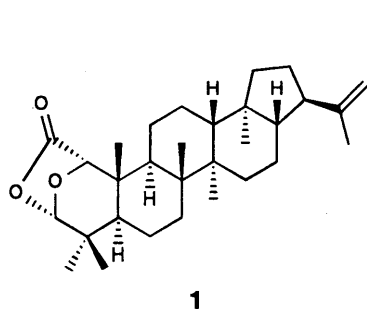
以上のことから、本化合物は methyl maslinate と推定され、文献値 (<sup>13</sup>C-NMR スペクトル)<sup>8)</sup> との比較により同定した。

化合物 **5a** は、 $[\alpha]_{\text{D}} + 90^\circ$  の無晶形粉末として得られ、EI-MS において  $m/z$  486 に分子イオンピーク (M<sup>+</sup>) が認められる。<sup>1</sup>H-NMR スペクトルにおいては、6 個の第 3 級メチル基のプロトン [ $\delta_{\text{H}}$  0.72, 0.90, 0.90, 0.92, 0.96, 1.12 (each 3H, s)], 二重結合に隣接したメチンプロトン [ $\delta_{\text{H}}$  2.86 (1H, dd,  $J = 13.6, 4.0$  Hz, H-18)], 酸素官能基の付け根のメチレンプロトン [ $\delta_{\text{H}}$  3.44 (1H, d,  $J = 10.3$  Hz, H-23A), 3.73 (1H, d,  $J = 10.3$  Hz,

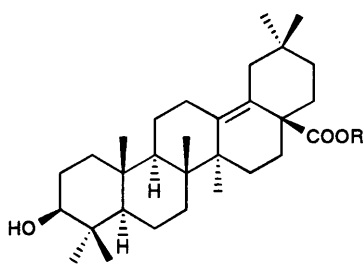
H-23B)], カルボメトキシル基のメチルプロトン [ $\delta_{\text{H}}$  3.62 (3H, s, OCH<sub>3</sub>)], 酸素官能基の付け根のメチンプロトン [ $\delta_{\text{H}}$  3.65 (1H, m, H-3)] 及びオレフィンプロトン [ $\delta_{\text{H}}$  5.28 (1H, t,  $J = 3.7$  Hz, H-12)] に基づくシグナルが認められる。

以上のことから、本化合物は hederagenin methyl ester と推定され、市販品より誘導した標品と直接比較しところ (TLC, <sup>1</sup>H- 及び <sup>13</sup>C-NMR スペクトル), 完全に一致した。

化合物 **6a** は無晶形粉末として得られ、分子式は HR-EI-MS から C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub> と決定した。<sup>1</sup>H-NMR スペクトルにおいては、7 個の第 3 級メチル基のプロトン [ $\delta_{\text{H}}$  0.76, 0.82, 0.89, 0.97, 0.99, 1.12, 1.23 (each 3H, s)], 二重結合に隣接したメチレンプロトン [ $\delta_{\text{H}}$  2.19 – 2.29 (4H, m, H<sub>2</sub>-12, H<sub>2</sub>-



- 2** R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = H, R<sup>2</sup> = H<sub>2</sub>  
**3** R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = H, R<sup>2</sup> = O  
**3a** R<sup>1</sup> = R<sup>4</sup> = H, R<sup>2</sup> = O, R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>  
**4** R<sup>1</sup> = OH, R<sup>2</sup> = H<sub>2</sub>, R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = H  
**4a** R<sup>1</sup> = OH, R<sup>2</sup> = H<sub>2</sub>, R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup> = H  
**5** R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = H, R<sup>2</sup> = H<sub>2</sub>, R<sup>4</sup> = OH  
**5a** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = H<sub>2</sub>, R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup> = OH



- 6** R = H  
**6a** R = CH<sub>3</sub>

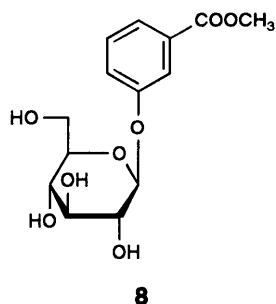
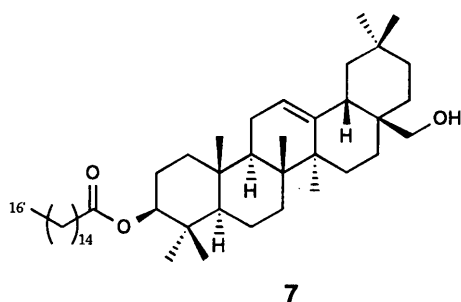


Chart 1

19)], 酸素官能基の付け根のメチンプロトン [ $\delta_{\text{H}}$  3.19 (1H, m, H-3)] 及びカルボメトキシ基のメチルプロトン [ $\delta_{\text{H}}$  3.67 (3H, s, OCH<sub>3</sub>)] に基づくシグナルが認められる. EI-MSのフラグメンテーションにおいて, 3位に水酸基を有する oleanane 型トリテルペンの A, B 環に由来するフラグメントイオンが  $m/z$  207 に認められる. また, D, E 環に由来するフラグメントイオンは methyl oleanolate では  $m/z$  189, 203, 249, 262 に認められるが, **6a** では  $m/z$  189, 203, 248, 262 に強度の異なったイオンピークとして認められる. 更に <sup>1</sup>H-NMR において, methyl oleanolate や化合物 **3a** - **5a** で認められるオレフィンプロトン及び18位のプロトンが認められないことから, 二重結合は13-18位間に四置換二重結合として存在していることが示唆される.

以上のことから, 本化合物は 3 $\beta$ -hydroxy-13(18)-oleanen-28-oic acid methyl ester と推定される.<sup>9)</sup> Caputo ら<sup>9)</sup> は, 3 $\beta$ -hydroxy-13(18)-oleanen-28-oic acid は, おそらく oleanolic acid の分離過程における, 酸触媒の異性化による artifact であると提言しているので, 化合物 **6a** も同様に artifact の可能性がある.

化合物 **7** は, 融点 121-123°C, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> +45.9° の無色針状晶として得られ, 分子式は HR-EI-MS から C<sub>46</sub>H<sub>80</sub>O<sub>3</sub> と決定した. <sup>1</sup>H-NMR スペクトルにおいては, 7個の第3級メチル基のプロトン [ $\delta_{\text{H}}$  0.865, 0.869, 0.875, 0.89, 0.94, 0.96, 1.16 (each 3H, s)], カルボニル基に隣接したメチレンプロトン [ $\delta_{\text{H}}$  2.29 (2H, t,  $J$  = 7.3 Hz, H-2')], 酸素官能基の付け根のメチレンプロトン [ $\delta_{\text{H}}$  3.22 (1H, d,  $J$  = 11.0 Hz, H-28A), 3.55 (1H, d,  $J$  = 11.0 Hz, H-28B)], 酸素官能基の付け根のメチンプロトン [ $\delta_{\text{H}}$  4.50 (1H, dd,  $J$  = 8.3, 5.6 Hz, H-3)] 及びオレフィンプロトン [ $\delta_{\text{H}}$  5.19 (1H, m, H-12)] に基づくシグナルが認められる.

以上のことから, 本化合物は erythrodiol 3-O-palmitate と推定され, 標品と比較したところ (<sup>1</sup>H- 及び <sup>13</sup>C-NMR スペクトル),<sup>10)</sup> 完全に一致した.

化合物 **8** は, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> -46.6°, 無晶形粉末として得られ, FAB-MS において  $m/z$  315 [M + H]<sup>+</sup> 及び

337 [M + Na]<sup>+</sup> の擬分子イオンピークが認められる. <sup>1</sup>H-NMR スペクトルにおいては, カルボメトキシ基のメチルプロトン [ $\delta_{\text{H}}$  3.98 (3H, s, OCH<sub>3</sub>)], glucose のアノメリックプロトン [ $\delta_{\text{H}}$  4.94 (1H, d,  $J$  = 7.7 Hz, H-1')], glucose の6位のプロトン [ $\delta_{\text{H}}$  3.71 (1H, dd,  $J$  = 12.1, 5.5 Hz, H-6'A), 3.89 (1H, dd,  $J$  = 12.1, 2.2 Hz, H-6'B)], 4個のベンゼン環のプロトン [ $\delta_{\text{H}}$  7.35 (1H, ddd,  $J$  = 8.1, 1.8, 1.1 Hz, H-6), 7.40 (1H, dd,  $J$  = 8.1, 7.7 Hz, H-5), 7.67 (1H, ddd,  $J$  = 7.7, 2.2, 1.1 Hz, H-4), 7.72 (1H, dd,  $J$  = 2.2, 1.8 Hz, H-2)] が認められる. アグリコン部分を合成品の 3-methoxybenzoic acid methyl ester と <sup>1</sup>H- 及び <sup>13</sup>C-NMR スペクトルで比較し, 糖部は文献値<sup>11)</sup> と <sup>13</sup>C-NMR スペクトルで比較することにより, 化合物 **8** は 3-O- $\beta$ -D-glucopyranosylbenzoic acid methyl ester と決定した. 本化合物は *Gliricidia sepium* からの単離報告があり,<sup>12)</sup> また, センブリの培養根毛から類似化合物の 5-(3'-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl)benzoylgentisic acid が報告されている<sup>13)</sup> のみで, 化合物 **8** が天然から単離された例は少ない.

以上, 苦味健胃薬として用いられるセンブリの化学成分について検討を行い, 6種の化合物の存在を新たに確認することができた.

## 実験の部

融点は柳本微量融点測定装置 MP-S3 型で測定 (未補正). 旋光度は日本分光 DIP-360 型を用いて測定した. <sup>1</sup>H- 及び <sup>13</sup>C-NMR スペクトルは日本電子 JNM-LA 600 型 (それぞれ, 600 及び 150 MHz) 及び JNM-LA 400 型 (それぞれ, 400 及び 100 MHz) を使用し, 内部標準物質に tetramethylsilane を用いた. 略語: s = singlet, d = doublet, dd = double doublet, dt = double triplet, ddd = double double doublet. EI-, HR-EI-MS 及び FAB-MS (正イオンモード, マトリックス: グリセリン) は日本電子 JMS-DX 303 型を使用し測定した. カラムクロマトグラフィーは, 充填剤として Kieselgel 60 (Merck; 230-400 mesh) を用いた. 分取 HPLC は Tosoh HPLC system (pump, CCPM;

detector, UV-8020 or RI-8020; column, TSKgel ODS-120T, 7.8 mm i.d. × 30 cm; column temp., 40 °C; flow rate, 1.0 ml/min) を使用し, 以下の移動相を用いた. mobile phase-1, MeOH; mobile phase-2, MeOH - H<sub>2</sub>O (9 : 1).

**抽出及び分離** 前報<sup>1)</sup> に詳述した CHCl<sub>3</sub> 可溶部の 17.8 g をシリカゲルカラムクロマトグラフィー [CHCl<sub>3</sub> - MeOH (19 : 1 - 2 : 1)] に付し, Fr.1 - 105 に分画した. 次に, Fr.5 - 8 から分取 HPLC (mobile phase-1) により, 化合物 **1** (6.0 mg) を, Fr.25 - 30 から分取 HPLC (mobile phase-2) により, 化合物 **2** (6.5 mg), **7** (5.5 mg) を単離した. 次に, Fr.13 - 18 (6.9 g, <sup>1</sup>H-NMR でカルボメトキシ基のメチルプロトンシグナルを認めない) をトリメチルシリルジアゾメタンでメチル化後, シリカゲルカラムクロマトグラフィー [*n*-hexane - AcOEt (4 : 1) 及び CHCl<sub>3</sub> - MeOH (19 : 1 - 4 : 1)] に付して Fr.1' - 72' に分画した. このうち Fr. 37' - 45' から分取 HPLC (mobile phase-2) により, 化合物 **3a** (0.3 mg), **4a** (0.5 mg), **5a** (0.5 mg), **6a** (0.1 mg) を単離した.

**Methyl 3β-hydroxy-11-oxoolean-12-en-28-oate (3a)** 無晶形粉末. HR-EI-MS *m/z*: 484.3545 (M<sup>+</sup>, Calcd for C<sub>31</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>; 484.3553). <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.79 (3H, s, H<sub>3</sub>-24), 0.91, 0.93, 0.94 (3H each, s, H<sub>3</sub>-26, H<sub>3</sub>-29, H<sub>3</sub>-30), 0.99 (3H, s, H<sub>3</sub>-23), 1.09 (3H, s, H<sub>3</sub>-25), 1.36 (3H, s, H<sub>3</sub>-27), 2.32 (1H, s, H-9), 2.83 (1H, dt, *J* = 13.6, 3.7 Hz, H-1A), 3.01 (1H, dd, *J* = 12.8, 4.0 Hz, H-18), 3.21 (1H, m, H-3), 3.63 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 5.64 (1H, s, H-12). <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 15.6 (C-24), 16.2 (C-25), 17.4 (C-6), 19.0 (C-26), 23.0 (C-16), 23.4 (C-30 or C-27), 23.6 (C-27 or C-30), 27.3 (C-2), 27.8 (C-15 or C-23), 28.1 (C-23 or C-15), 30.7 (C-20), 31.6 (C-22), 32.9 (C-7, C-29), 33.7 (C-21), 37.3 (C-10), 39.12 (C-1 or C-4), 39.15 (C-4 or C-1), 41.6 (C-18), 43.5 (C-8), 44.3 (C-19), 45.0 (C-14), 46.2 (C-17), 51.9 (OCH<sub>3</sub>), 55.0 (C-5), 61.8 (C-9), 78.8 (C-3), 128.0 (C-12), 168.6 (C-13), 177.5 (C-28), 200.2 (C-11).

**Methyl maslinate (4a)** 無晶形粉末. HR-EI-

MS *m/z*: 486.3685 (M<sup>+</sup>, Calcd for C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>; 486.3709). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.72, 0.83, 0.90, 0.93, 0.98, 1.03, 1.13 (each 3H, s, H<sub>3</sub>-23, H<sub>3</sub>-24, H<sub>3</sub>-25, H<sub>3</sub>-26, H<sub>3</sub>-27, H<sub>3</sub>-29, H<sub>3</sub>-30), 2.86 (1H, dd, *J* = 13.4, 4.9 Hz, H-18), 3.00 (1H, d, *J* = 9.3 Hz, H-3), 3.62 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.67 (1H, m, H-2), 5.28 (1H, m, H-12). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 16.6, 16.7, 16.9 (C-24, C-25, C-26), 18.4 (C-6), 23.1 (C-11), 23.5 (C-16 or C-30), 23.6 (C-30 or C-16), 26.0 (C-27), 27.7 (C-15), 28.6 (C-23), 30.7 (C-20), 32.4 (C-22), 32.6 (C-7), 33.1 (C-29), 33.9 (C-21), 38.3 (C-10), 39.2 (C-4 or C-8), 39.4 (C-8 or C-4), 41.3 (C-18), 41.7 (C-14), 45.9 (C-19), 46.4 (C-1), 46.7 (C-17), 47.9 (C-9), 51.5 (OCH<sub>3</sub>), 55.3 (C-5), 69.0 (C-2), 84.0 (C-3), 122.2 (C-12), 143.9 (C-13), 178.3 (C-28).

**Hederagenin methyl ester (5a)** 無晶形粉末. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>22</sup> + 90° (*c* = 0.050, MeOH). EI-MS *m/z* (%): 486 (M<sup>+</sup>, 7), 262 (82), 303 (100). <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.72 (3H, s, H<sub>3</sub>-26), 0.90 (6H, s, H<sub>3</sub>-24, H<sub>3</sub>-29), 0.92 (3H, s, H<sub>3</sub>-30), 0.96 (3H, s, H<sub>3</sub>-25), 1.12 (3H, s, H<sub>3</sub>-27), 2.86 (1H, dd, *J* = 13.6, 4.0 Hz, H-18), 3.44 (1H, d, *J* = 10.3 Hz, H-23A), 3.62 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.65 (1H, m, H-3), 3.73 (1H, d, *J* = 10.3 Hz, H-23B), 5.28 (1H, t, *J* = 3.7 Hz, H-12). <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 11.4 (C-24), 15.7 (C-25), 16.9 (C-26), 18.5 (C-6), 23.1 (C-16), 23.4 (C-11), 23.6 (C-30), 26.0 (C-27), 26.9 (C-2), 27.7 (C-15), 30.7 (C-20), 32.4 (C-7), 32.5 (C-22), 33.1 (C-29), 33.9 (C-21), 36.9 (C-10), 38.1 (C-1), 39.3 (C-8), 41.3 (C-18), 41.7 (C-14), 41.9 (C-4), 45.9 (C-19), 46.7 (C-17), 47.7 (C-9), 50.0 (C-5), 51.5 (OCH<sub>3</sub>), 72.2 (C-23), 76.9 (C-3), 122.3 (C-12), 143.8 (C-13), 178.3 (C-28).

**3β-Hydroxy-13(18)-oleanen-28-oic acid methyl ester (6a)** 無晶形粉末. EI-MS *m/z* (%): 470 (M<sup>+</sup>, 51), 411 (17), 262 (35), 248 (23), 207 (55), 189 (80), 59 (100). HR-EI-MS *m/z*: 470.3760 (M<sup>+</sup>, Calcd for C<sub>31</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>; 470.3760).

CI-MS  $m/z$  471  $[M + 1]^+$ , 453  $[M - H_2O]^+$ .  $^1H$ -NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 0.76, 0.82, 0.89, 0.97, 0.99, 1.12, 1.23 (each 3H, s, H<sub>3</sub>-23, H<sub>3</sub>-24, H<sub>3</sub>-25, H<sub>3</sub>-26, H<sub>3</sub>-27, H<sub>3</sub>-29, H<sub>3</sub>-30), 2.19 – 2.29 (4H, m, H<sub>2</sub>-12, H<sub>2</sub>-19), 3.19 (1H, m, H-3), 3.89 (3H, s, OCH<sub>3</sub>).

Erythrodiol 3-O-palmitate (7) 無色針状晶. mp 121 – 123 °C.  $[\alpha]_D^{23} + 45.9^\circ$  ( $c=0.500$ ,  $CHCl_3$ ). HR-EI-MS  $m/z$ : 680.6080 ( $M^+$ , Calcd for  $C_{46}H_{80}O_3$ ; 680.6107).  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 0.865, 0.869, 0.875 (each 3H, s, H<sub>3</sub>-23, H<sub>3</sub>-24, H<sub>3</sub>-30), 0.881 (3H, t,  $J = 7.0$  Hz, H<sub>3</sub>-16'), 0.89 (3H, s, H<sub>3</sub>-29), 0.94 (3H, s, H<sub>3</sub>-25), 0.96 (3H, s, H<sub>3</sub>-26), 1.16 (3H, s, H<sub>3</sub>-27), 2.29 (1H, t,  $J = 7.3$  Hz, H-2'), 3.22 (1H, d,  $J = 11.0$  Hz, H-28A), 3.55 (1H, d,  $J = 11.0$  Hz, H-28B), 4.50 (1H, dd,  $J = 8.3, 5.6$  Hz, H-3), 5.19 (1H, m, H-12).  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 14.1 (C-16'), 15.6 (C-25), 16.74 (C-24), 16.76 (C-26), 18.2 (C-6), 22.0 (C-16), 22.7 (C-15'), 23.5 (C-2), 23.58 (C-30), 23.59 (C-11), 25.2 (C-3'), 25.5 (C-15), 25.9 (C-27), 28.0 (C-23), 29.2 – 29.7 (C-4' – C-13'), 30.95 (C-22), 31.03 (C-20), 31.9 (C-14'), 32.5 (C-7), 32.2 (C-29), 34.1 (C-21), 34.9 (C-2'), 36.9 (C-10), 37.0 (C-17), 37.8 (C-4), 38.3 (C-1), 39.8 (C-8), 41.7 (C-14), 42.4 (C-18), 46.4 (C-19), 47.5 (C-9), 55.3 (C-5), 69.7 (C-28), 80.5 (C-3), 122.3 (C-12), 144.2 (C-13), 173.7 (C-1').

3-O- $\beta$ -D-Glucopyranosylbenzoic acid methyl ester (8) 無晶形粉末.  $[\alpha]_D^{26} - 46.6^\circ$  ( $c = 0.0644$ , MeOH). FAB-MS:  $m/z$ : 315  $[M + H]^+$ , 337  $[M + Na]^+$ .  $^1H$ -NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 3.71 (1H, dd,  $J = 12.1, 5.5$  Hz, H-6'A), 3.89 (1H, dd,  $J = 12.1, 2.2$  Hz, H-6'B), 3.89 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 4.94 (1H, d,  $J = 7.7$  Hz, H-1'), 7.35 (1H, ddd,  $J = 8.1, 1.8, 1.1$  Hz, H-6), 7.40 (1H, dd,  $J = 8.1, 7.7$  Hz, H-5), 7.67 (1H, ddd,  $J = 7.7, 2.2, 1.1$  Hz, H-4), 7.72 (1H, dd,  $J = 2.2, 1.8$  Hz, H-2).  $^{13}C$ -NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 52.7 (COOCH<sub>3</sub>),

62.4 (C-6'), 71.3 (C-4'), 74.9 (C-2'), 78.0 (C-5'), 78.2 (C-3'), 102.4 (C-1'), 118.7 (C-2), 122.6 (C-4), 124.4 (C-6), 130.7 (C-1, C-5), 159.2 (C-3), 176.8 (COOCH<sub>3</sub>).

**謝辞** 本研究に当たり、MS 及び NMR スペクトルを測定して頂いた本学中央機器室の方々に深謝致します。

## REFERENCES

- 1) Part 2: Kikuchi Masaf., Kikuchi Masao, *Chem. Pharm. Bull.*, **53**, 48 – 51 (2004).
- 2) Kikuchi Masaf., Kikuchi Masao, *Chem. Pharm. Bull.*, **52**, 1210 – 1214 (2004).
- 3) Basnet P., Kadota S., Shimizu M., Namba T., *Planta Med.*, **60**, 507 – 511 (1994).
- 4) Tomita Y., *J. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, 505 – 508 (1961).
- 5) Asahina Y., Asano J., Ueno Y., *Yakugaku Zasshi*, **62**, 22 – 26 (1942).
- 6) De Lampasona M. E. P., Catalan C.A. N., Gedris T. E. Hert W., *Phytochemistry*, **49**, 2061 – 2064 (1998).
- 7) Wrzeciono U., Zaprutko L., Budzianowski J., Wojtowicz H., Dubowska D., *Magn. Reson. Chem.*, **25**, 223 – 226 (1998).
- 8) Seo S., Tomita Y., Tori K., *Tetrahedron Lett.*, 7 – 10 (1975).
- 9) Caputo R., Mangoni L., Monaco P., Previtiera L., *Phytochemistry*, **13**, 2825 – 2827 (1974).
- 10) Toriumi Y., Kakuda R., Kikuchi Masaf., Yaoita Y., Kikuchi Masao, *Chem. Pharm. Bull.*, **51**, 89 – 91 (2003).
- 11) Kakuda R., Kikuchi M., *Tohoku Yakka Daigaku Kenkyu Nempo*, **45**, 127 – 134 (1998).
- 12) Rastrelli L., Caceres A., Simone F. D., Aquino R., *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 1537 – 1540 (1999).
- 13) Isimaru K., Sudo H., Satake M., Shimomura K., *Phytochemistry*, **29**, 2823 – 2825 (1990).