

## アセビの花に含まれる有毒物質

中村幸人・\*杉尾 剛・岩佐順吉

(岡山大学農学部 農産製造学研究室)

Received July 1, 1973

### Toxic Substances in the Flowers of *Pieris japonica*

Yukito NAKAMURA, Tsuyoshi SUGIO and Junkichi IWASA

(Laboratory of Chemistry of Agricultural Products)

It has been reported that several toxic diterpenoids, Pieristoxins and Asebotoxins, were isolated from the flowers of *Pieris japonica* D. Don (*Ericaceae*). The structures of Asebotoxin-I, II, III, IV, V and VII are known, but those of Pieristoxin A, B, C and D are unknown. We isolated five diterpenoids, compound-I, II, III, IV and V, from the same flowers. The structures of these compounds were investigated.

From the comparison of the spectral data and the chemical facts, compound-I, mp 190—191°, and compound-II were found to be identical with Asebotoxin-I  $C_{23}H_{38}O_7$ , mp 196—198°, and Asebotoxin-VII  $C_{25}H_{38}O_{10}$ , respectively.

The IR spectrum of compound-III (mp 257—260°) was identical with that of Pieristoxin-B (mp 257°). Compound-III was hydrolysed to give lactic acid and desacyl Pieristoxin-B (Pieristoxin-E, mp 280—282°), which showed the same IR spectrum with compound-IV (mp 260—276°). The analysis of the NMR spectrum of Pieristoxin-E showed the presence of the same functional groups to those of Rhodojaponin-III  $C_{20}H_{32}O_6$  (desacyl Asebotoxin-III, mp 285—287°). The melting point of Pieristoxin-E is close to that of Rhodojaponin-III, but those of monoacetyl Pieristoxin-E (mp 280—283°) and diacetyl Pieristoxin-E (mp 236—238°) differ from those of monoacetyl Rhodojaponin-III (Rhodojaponin-II mp 294.5—296°) and diacetyl Rhodojaponin-III (Rhodojaponin-I, mp 248.5—250°), respectively. The C—14 hydrogen signal (6.18 ppm) in the NMR spectrum of Pieristoxin-B indicates that Pieristoxin-B is 14—lactoyl Pieristoxin-E. The NMR spectrum of Pieristoxin-B is similar to that of Rhodojaponin-V (14—acetyl Rhodojaponin-III) except that the signals due to the O—acetyl group in the latter is replaced by the signals due to the O—lactoyl group in the former. It is likely that Pieristoxin-B and E are identical with Asebotoxin-III and Rhodojaponin-III, respectively.

The structure of compound-V  $C_{25}H_{40}O_9$ , mp 203—205°, was shown by the chemical and spectral characteristics to be 7—acetoxy—14—propionyl Grayanotoxin-III or 7—propionyloxy—14—acetyl Grayanotoxin-III.

アセビ *Pieris japonica* D. Don はツツジ科 *Ericaceae* に属する著名な有毒植物である。1882年, EIJKMAN<sup>1)</sup> は葉の中から無晶形有毒物質を単離し, これに Asebotoxin と命名した。しかし, その後, 各種シャクナゲに含まれる Andromedotoxin<sup>2)</sup> と同一のものらしいと考えら

\* 現在, 岡山大学農学部醸酵化学研究室

Present address, Laboratory of Fermentation Chemistry,

Faculty of Agriculture, Okayama University, Okayama, Japan

れていた。1959年、廻は花より<sup>3)</sup> Pieristoxin-A  $C_{20}H_{32}O_7$ , mp 217—218°, Pieristoxin-B  $C_{22}H_{32}O_8$ , mp 257°, Pieristoxin-C  $C_{24}H_{38}O_9$ , mp 262° および Pieristoxin-D<sup>5)</sup>  $C_{20}H_{32}O_5$ , mp 192—195° を、葉より<sup>4)</sup> 上記 Pieristoxin-C と Grayanotoxin-III (Desacetyl-andromedotoxin)  $C_{20}H_{34}O_6$  を単離した。1961年、著者らの一人<sup>6)</sup> は同じツツジ科に属するハナヒリノキ *Leucothoe grayana* MAX. に含まれる Grayanotoxin-I (Andromedotoxin)  $C_{22}H_{36}O_7$ , Grayanotoxin-II  $C_{20}H_{32}O_5$  および Grayanotoxin-III  $C_{20}H_{34}O_6$  の構造を決定し、これらが何れも Grayanan 骨格を有する新しい型の四環性ジテルペンであることを明らかにした。したがって、アセビに含まれる各種有毒物質も、これら Grayanotoxin 類と類似の構造を有することが予想された。1969年、ヒキノらはアセビの花より Asebotoxin-I<sup>7)</sup>  $C_{23}H_{38}O_7$ , mp 196—198°, Asebotoxin-II<sup>7)</sup>  $C_{23}H_{36}O_6$ , mp 142—144° および Asebotoxin-III<sup>8)</sup>  $C_{23}H_{36}O_8$ , mp 258—260° を単離し、それぞれの構造を決め、それらが Grayanan 骨格を有することを明らかにした。著者ら<sup>9)</sup> も1970年、アセビの花に上記 Asebotoxin-I のほかに 6-Acetylgrayanotoxin-III  $C_{22}H_{36}O_7$ , mp 260—262°, 6-Acetylasebotoxin-I  $C_{25}H_{40}O_8$ , mp 223—225°, Desacetylpieristoxin-B mp 274—278°, mp 192—196° の物質および mp 246—249° の物質が存在することを報告した。その後、ヒキノらはさらに花の中より Asebotoxin-IV<sup>10)</sup>  $C_{23}H_{38}O_8$ , mp 229—230°, Asebotoxin-V<sup>10)</sup>  $C_{25}H_{40}O_9$ , mp 280—281° および Asebotoxin-VII<sup>11)</sup>  $C_{25}H_{38}O_{10}$  を単離し、それぞれの構造を明らかにした。

アセビの花の有毒成分単離に際して、一般に、エキスを酢酸鉛を加えて沈殿するものを除き、ついで、アンモニア水を加えてさらに沈殿するものを除いたのち、除鉛し、酢酸エチル抽出する方法がとられている。しかし、含有されている各種有毒成分には O-アシル化されたものが多く、アンモニアアルカリ性で加水分解される可能性がある。そこで、アンモニア水の添加を pH 8 までにとどめて得られる酢酸エチル抽出物を、各種クロマトグラフ法を組み合わせ分分離した結果、化合物 I  $C_{23}H_{34}O_7$  mp 190—191°, 化合物 II 非晶質, 化合物 III mp 257—260° および化合物 IV mp 260—276° を単離することができた。

化合物 I mp 190—191° は四酢酸鉛 1 モルを消費し、加水分解すると Grayanotoxin-III  $C_{20}H_{34}O_6$  を得る。さらに、化合物 I の 1.16 ppm, 2.51 ppm および 6.14 ppm の NMR シグナルは Grayanotoxin-III の C-14 位の OH 基がプロピオニル化されていることを示す。これらの事実は化合物 I が Asebotoxin-I<sup>7)</sup> mp 196—198° である可能性を示す。しかし、融点が幾分低いので、部分的アセチル化を行なって 6-アセチル体  $C_{25}H_{40}O_8$  mp 225—227° に導き、さらに酸化して 3-ケト-6-アセチル体  $C_{25}H_{38}O_8$  mp 192—193° を得て、化合物 I が Asebotoxin-I であることを確認した。

化合物 II は四酢酸鉛と反応せず、加水分解すればヘプタオール  $C_{20}H_{32}O_8$  mp 303—305° を得る。化合物 II の NMR シグナルは 1 個の gem. -ジメチル基 (1.16 ppm, 1.23 ppm), 2 個

の HO—C—CH<sub>3</sub> 基 (1.28 ppm, 1.58 ppm), 1 個の第二級 O-プロピオニル基 (1.07 ppm, 2.41

ppm, 5.96 ppm). 1 個の  $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{—C—C—} \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$  基 (3.22 ppm, 3.85 ppm) および 1 個の  $\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{—C—C—} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{OCOCH}_3 \end{array}$

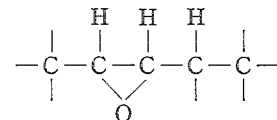
基 (2.14 ppm, 3.54 ppm, 5.26 ppm) の存在を示し、Asebotoxin-VII<sup>11)</sup> の NMR スペクトルとよく一致する。上記ヘプタオールの融点が Bisdeacylasebotoxin-VII mp 299—300° と近

いことと合せて、化合物 II は Asebotoxin-VII であると考えられる。

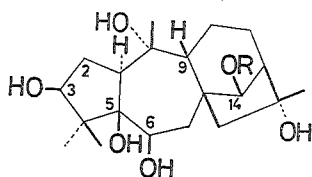
化合物 III mp 257—260° は融点が Asebotoxin-III<sup>8)</sup> mp 258—260° および Pieristoxin-B<sup>3)</sup> mp 257° と近似し、化合物 III の IR 吸収は Pieristoxin-B のそれと全く一致する。また、化合物 IV mp 260—276° の IR 吸収は化合物 III の加水分解物 mp 280—282° のそれと一致し、さらに、廻が Pieristoxin-B を加水分解して得た Pieristoxin-E<sup>3)</sup> のそれとも一致する。したがって、化合物 III は Pieristoxin-B であり、化合物 IV は Pieristoxin-E である。ただ、化合物 IV はその融点が化合物 III の加水分解物のそれより低く、幾分不純であるが、クロマトグラフ法および再結法ではこれ以上純粋にすることはできなかった。

Pieristoxin-E は四酢酸鉛 1.1モルを消費し、1,2-グリコール構造を有する。そして、その NMR スペクトルは Grayanotoxin 類縁化合物と同様に、1.27 ppm および 1.50 ppm に gem-ジメチル基、1.55 ppm および 1.87 ppm に 2 個の HO—C—CH<sub>3</sub> 基の存在を示す。さらに、

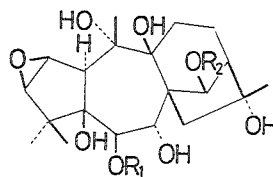
4.25 ppm および 3.25 ppm に ABX 型カップリングの AB 部分に相当する一対のシグナル (JAB=3 Hz), 2.86 ppm に巾の広い 1 プロトン分の一重線が表われ、



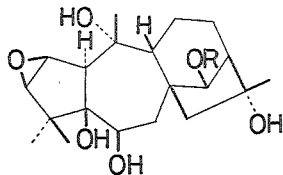
の部分構造の存在を示す。そして、エポキシドが Grayanan 骨格の C—2 位と C—3 位の間にあるとすれば、この部分構造が無理なく説明できる。また、4.49 ppm に 1 プロトン分の四重線、4.85 ppm に 1 プロトン分の一重線が表われている。これら二つのシグナルは第二級水酸基のつけ根の水素に相当し、それぞれ、C—6 位および C—14 位に帰属させることができる。以上のような構造を有する化合物は、レンゲツツジ *Rhododendron japonicum* SURINGER の花より単離された Rhodojaponin-III<sup>8)</sup> C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>, mp 285—287° である。しかし、Rhodojaponin-III の IR および NMR データが文献に記載されていないので、直接比較はできない。



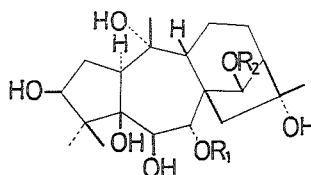
Grayanotoxin-I R: COCH<sub>3</sub>  
Grayanotoxin-III R: H  
Asebotoxin-I R: COCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>



Asebotoxin-VII R<sub>1</sub>: COCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>: COCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>



Asebotoxin-III R: COCHOHCH<sub>3</sub>  
Rhodojaponin-III R: H  
Rhodojaponin-V R: COCH<sub>3</sub>



Compound-V R<sub>1</sub>: COCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>: COCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>  
or vice versa

a) 廻の提案により、Desacetylperistoxin B<sup>3)</sup> を Pieristoxin E と名付けることになった。

Rhodojaponin-III はアセチル化すると、 $C_6-OH$  基がアセチル化された Rhodojaponin-II<sup>8)</sup>  $C_{22}H_{34}O_7$ , mp 294.5—296° および  $C_6-OH$  基と  $C_{14}-OH$  基がともにアセチル化された Rhodojaponin-I<sup>9)</sup>  $C_{24}H_{36}O_8$ , mp 248.5—250° が得られることが報告されている。そこで、Pieristoxin-E をアセチル化したところ、モノアセテート mp 280—283° とジアセテート mp 236—238° を得た。それぞれの融点は Rhodojaponin-II および Rhodojaponin-I のそれより可成り低く、それぞれが Rhodojaponin-II および Rhodojaponin-I と同一物であるとは言いにくい。したがって、Pieristoxin-E は上述の官能基以外の点で Rhodojaponin-III と何らかの差異がある可能性もある。

Pieristoxin-B の NMR スペクトルを Pieristoxin-E のそれと比較すると、C—14 位の

$$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{O} \\ | \quad || \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}- \\ | \\ \text{C}-14 \end{array}$$

プロトンが低磁場 (6.18 ppm) にシフトし、さらに、 $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}-$  基に特長的なシグナルが 1.73 ppm および 4.76 ppm に表われ、 $C_{14}-OH$  基がラクトイル化されていることが判る。そして、Pieristoxin-B を加水分解して Pieristoxin-E を得るとともに、加水分解物中に乳酸の存在を確認した。Pieristoxin-E が Rhodojaponin-III であるとする、この Pieristoxin-B は  $C_{14}-\text{Lactoyl Rhodojaponin-III}$  すなわち Asebotoxin-III<sup>8)</sup>  $C_{23}H_{36}O_8$ , mp 258—260° に相当する筈で、それぞれの融点は上述のようによく似ている。Asebotoxin-III の NMR データは文献に記載されないので直接比較できないが、Rhodojaponin-III の  $C_{14}-OH$  基がアセチル化されている Rhodojaponin-V の NMR データ<sup>12)</sup> と比較すると、アセチル基とラクトイル基にもとづく違いを除いてはほぼ一致し、この事実からは Pieristoxin-B が Asebotoxin-III である可能性がある。しかし、上述のように、それぞれの加水分解物の挙動に幾分問題があるので、断定はできない。

このように今回の実験でアセビの花に従来存在することが判明していた Asebotoxin-I, VII および Pieristoxin-B のほかに、Pieristoxin-E が存在することが明らかになった。1970年の報告<sup>9)</sup> ではこのほかに、6—Acetyl Grayanotoxin-III mp 260—262°, 6—Acetylasebotoxin-I mp 223—225°, 化合物 V mp 203—205° (1970年の報告における mp 192—196° の物質) および mp 246—249° の化合物を得ているが、化合物 V について入念にその単離を試みたが、今回は成功しなかった。化合物 V に対してはつぎのような構造が推定される。

化合物 V  $C_{25}H_{40}O_9$  は 5 個の OH 基を有し、四酢酸鉛 0.83 モルを消費することから、そのうちの 2 個は 1, 2—ジオールを構成している。加水分解すれば、ヘプタオール  $C_{20}H_{34}O_7$ , mp 260—263° を得るが、このヘプタオールは 1.53モルの四酢酸鉛を消費し、2つの 1, 2—ジオールか、1つの 1, 2, 3—トリオールの存在を示す。化合物 V の NMR スペクトルは 1 個の

gem.—ジメチル基 (1.06 ppm, 1.50 ppm), 2 個の  $\text{HO}-\text{C}-\text{CH}_3$  基 (1.50 ppm, 1.80 ppm),

$$\begin{array}{c} | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \end{array}$$

1 個のアセチル基 (2.20 ppm), 1 個のプロピオニル基 (1.18 ppm), 2 個の第二級 OH 基 (3.86 ppm, 4.17 ppm) および 2 個の第二級 O—アシル基 (5.50 ppm, 6.28 ppm) の存在を示し、Grayanan 骨格を有することが推定される。3.86 ppm のシグナルはその分裂の様子から C—3 位の H に、6.28 ppm の一重線シグナルは C—14 位の H に基づくものである。他の類縁化合物はすべて C—5 位に OH 基を、C—6 位に OH 基或いは O—アシル基を有し、化合物 V が四酢酸鉛を消費するので、4.17 ppm の吸収は C—6 位の H によるものである。ところが、この 4.17 ppm のシグナルと 5.50 ppm のシグナルはビシナルカップリング (結合

定数 9.5 Hz) を示し、この二つの H は隣り合った炭素原子と結合しており、しかも、trans-diaxial の関係にあることが判る。Grayanotoxin 類では C<sub>5</sub>-OH 基、C<sub>6</sub>-OH 基はともに β 配置をとるので、上の事実は C-7 位に α 配置の O-アシル基が結合していることを示す。ただし、これまでのデータからはこの O-アシル基が O-アセチル基なのか、O-プロピオニル基なのかは判らない。したがって、化合物 V は 7-Acetoxy-14-propionyl Grayanotoxin-III か 7-Propionyloxy-14-acetyl Grayanotoxin-III の何れかである。

## 実 験<sup>a)</sup>

### アセビの花の抽出

岡山市近郊で採取した新鮮な花 24kg をメタノール 105ℓ で 2 回冷浸出した。メタノール抽出液は 40° 以下で、ほぼ 5 分の 1 に減圧濃縮した。濃縮液は沈殿が生じなくなるまで酢酸鉛飽和溶液を加え、生じた沈殿を遠心分離して除き、上澄液に pH 8 になるまで 5% アンモニア水を加え、生じた沈殿を同様に上澄液と別けた。上澄液は硫化水素を通じ、硫化鉛を除き、上澄液をシラップ状になるまで減圧濃縮した。濃縮液は酢酸エチルでくり返し振盪抽出し、溶媒を留去して油状物 56g を得た。

油状物は 5 倍量のシリカゲルを充てんしたカラムに吸着せしめ、ベンゼン-酢酸エチル系で酢酸エチルを 10% ずつ増加させて溶出、分離した。

### ベンゼン-酢酸エチル (1:1) 溶出部よりの化合物 I および II の単離

セライト 35g とシリカゲル 35g の混合物を水とねって充てんしたカラムを固定相とし、ベンゼン-クロロホルム各種混液 (何れも水飽和したもの)、水飽和クロロホルムを展開溶媒とした分配カラムクロマトグラフィーにより、この溶出部 (全量 8.4g) 940mg を処理したところ、水飽和クロロホルム部より粗結晶 139mg を得た。ヘキサン-酢酸エチル混液より再結をくり返すと、針状結晶として化合物 I 85mg を得た。mp 190-191°。

化合物 I の分離に用いた残りのベンゼン-酢酸エチル (1:1) 溶出部は活性炭 100g とセライト 100g で調製したカラムに吸着せしめ、水-メタノール各種混液、メタノール、メタノール-アセトン各種混液の順に溶出した。メタノール 100% およびメタノール-アセトン (95:5) 溶出部 3.3g はシリカゲル 60g に吸着せしめ、ベンゼン-酢酸エチル (1:1) 溶出部 2.04g を得た。これを活性炭 35g、セライト 35g のカラムに吸着せしめ、水-メタノール混液で溶出し、得られる水-メタノール (1:9) 溶出部 1.1g をもう一度上記活性炭-セライトカラムで処理し、水-メタノール (1:9) 溶出部 801mg を得た。この溶出部はアニスアルデヒド-硫酸により TLC 板上で褐色を呈する単一スポットを与える非晶質の化合物 II であった。R<sub>f</sub> 0.46 (シリカゲル G, 厚さ 0.25 mm, 展開溶剤: クロロホルム-アセトン = 1:1)。

### ベンゼン-酢酸エチル (1:9) 溶出部よりの化合物 III および IV の単離

この溶出部 (全量 4.49g) 1.05g を 15 倍量のフロリジルに吸着せしめ、クロロホルム-酢酸エチル各種混液で溶出すると、クロロホルム-酢酸エチル (7:3) 溶出部より結晶 206mg を得た。この結晶を酢酸エチル-メタノールより 1 回再結し、結晶 (mp 230-243°) 85mg を得た。この結晶を含水セライトを固定相とし、含水クロロホルム-エタノール (200:1) 混液を

a) 融点はすべて未補正。IR は日立製 EPI-G3 を使用。NMR は TMS を内部標準として Varian 製 A-60、或いは日立製 R-20 で測定。

展開溶媒とする 分配カラムクロマトグラフィーで処理し、TLC 板上で単一スポットとして発色する結晶を得た。この結晶を酢酸エチル—メタノールより再結すれば、化合物 III mp 257—260° を得た。IR スペクトルは Pieristoxin-B と一致した。なお、上記フロリジルカラムに使用したのこりのベンゼン—酢酸エチル (1 : 9) 溶出部 3.4 g を酢酸エチルに溶かして得られる粗結晶 (mp 240—246°) 450 mg を、酢酸エチル—メタノールより再結をくり返すと上記化合物 III が得られた。収量 184 mg。

ベンゼン—酢酸エチル (1 : 9) 溶出部をフロリジルカラムで処理し、得られる結晶を再結し、結晶を分離した濾液を上と同様な含水セライトを使用した分配カラムクロマトグラフィに付した。その結果、TLC 板上で単一スポットとして発色する結晶 mp 250—260° を得、これを酢酸エチルよりくり返し再結すれば、mp 260—276° の化合物 IV が得られた。この IR スペクトルは化合物 III を加水分解して得られる Desacyl pieristoxin-B (Pieristoxin-E) mp 280—282° のそれと一致した。

### 化合物 I

mp 190—191°.  $C_{23}H_{38}O_7$  計算値 C, 64.76, H, 8.98. 実験値 C, 64.98, H, 8.77. IR  $\nu_{\max}^{\text{nujol}}$   $cm^{-1}$ : 3600—3300 (OH), 1720 (C=O). NMR  $\delta_{\text{ppm}}^{C_6D_5N-D_2O}$ : 1.16 (3H, triplet,  $J=8$  Hz,  $-OCOCH_2CH_3$ ), 2.51 (2H, quartet,  $J=8$  Hz,  $-OCOCH_2CH_3$ ), 1.22, 1.50, 1.65, 1.84 (それぞれ 3 H, singlet,  $-C-CH_3$ ), 6.14 (1 H, singlet,  $H-C-OCOCH_2CH_3$ )

化合物 I を無水酢酸—ピリジン (100°, 15分) で処理すればモノアセテート mp 225—227° を得た。  $C_{25}H_{40}O_8$  計算値 C, 64.08, H, 8.60. 実験値 C, 63.93, H, 8.43.

モノアセテートを常法にしたがって無水クロム酸—ピリジン酸化すれば、Zimmermann 反応陽性のケトン mp 192—193° を得た。  $C_{25}H_{38}O_8$  計算値 C, 64.43, H, 8.22. 実験値 C, 64.13, H, 8.29. IR  $\nu_{\max}^{KBr}$   $cm^{-1}$ : 3700—3400 (OH), 1740 (C=O), 1250 ( $-OCOR$ ).

### 化合物 II

非晶質。IR  $\nu_{\max}^{CHCl_3}$   $cm^{-1}$ : 3600—3400 (OH), 1740—1730 (C=O). NMR  $\delta_{\text{ppm}}^{CDCl_3-D_2O}$ : 1.16, 1.23, 1.29, 1.58 (それぞれ 3 H, singlet,  $-C-CH_3$ ), 1.07 (3H, triplet,  $J=8$  Hz,  $-OCOCH_2CH_3$ ), 2.14 (3 H, singlet,  $-OCOCH_3$ ), 2.41 (2 H, quartet,  $J=8$  Hz,  $-OCOCH_2CH_3$ ), 3.22, 3.85 (それぞれ 1 H, doublet,  $J=3$  Hz,  $-C-C-$ ), 3.54, 5.26 (それぞれ 1 H, doublet,  $J=10$  Hz,  $-CH-CH-$ ), 5.96 (1 H, singlet,  $H-C-OCOCH_2CH_3$ ).

化合物 II 141 mg を 5% アンモニア—メタノール溶液 10 ml にとかし、一夜室温に放置し、メタノールを留去すれば、121 mg の粗結晶が得られた。酢酸エチル—メタノールより再結すれば mp 303—305° の結晶 71 mg が得られた。  $C_{20}H_{32}O_8$  計算値 C, 59.98, H, 8.05. 実験値 C, 59.96, H, 8.33.

### 化合物 III

mp 257—260°. IR  $\nu_{\max}^{KBr}$   $cm^{-1}$ : 3550—3300 (OH), 1730 (C=O). NMR  $\delta_{\text{ppm}}^{C_6D_5N-D_2O}$  ..

1. 29, 1. 46, 1. 51, 1. 86 (それぞれ 3 H, singlet,  $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \end{array}$ ), 1. 73 (3 H, doublet,  $J=8\text{ Hz}$ ,  
 $-\text{OCOCHOHCH}_3$ ), 2. 93 (1 H, singlet,  $\begin{array}{c} | \qquad \qquad \text{O} \\ | \qquad \qquad / \ \backslash \\ -\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}- \\ \backslash \ / \end{array}$ ), 3. 23, 4. 19 (それぞれ 1 H,  
doublet,  $J=3\text{ Hz}$ ,  $\begin{array}{c} \qquad \qquad \text{O} \\ \qquad \qquad / \ \backslash \\ -\text{CH}-\text{CH}- \\ \backslash \ / \end{array}$ ), 4. 76 (1 H, quartet,  $J=8\text{ Hz}$ ,  $-\text{OCOCHOHCH}_3$ ),  
6. 18 (1 H, singlet,  $\begin{array}{c} | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OCOCHOHCH}_3 \\ | \end{array}$ ).

化合物 III を N/10-メタノール性水酸化ナトリウムで加水分解し, アルカリ性でエーテル連続抽出し, 得られる結晶を酢酸エチルより再結すれば Pieristoxin-E mp 280—282° が得られた. エーテル連続抽出したのち, 水層は塩酸性となし, 再びエーテル連続抽出した. 抽出物はエタノール-アンモニア-水 (80 : 5 : 15) および酢酸エチル-酢酸-水 (3 : 1 : 1) をそれぞれ展開溶媒としてペーパークロマトグラフィーを行なった結果, それぞれ  $R_f = 0.42$ , 0.75 に硝酸銀アンモニアで発色するスポットを確認した. なお, 標準乳酸の  $R_f$  はそれぞれ 0.42, 0.77 であった.

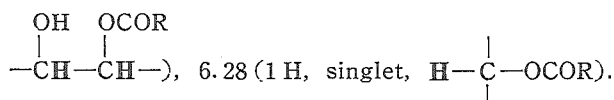
Pieristoxin E mp 280—282°. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{nujol}} \text{ cm}^{-1}$  : 3580—3200 (OH). NMR  $\delta_{\text{C}_5\text{D}_5\text{N}-\text{D}_2\text{O}}$  : ppm  
1. 27, 1. 50, 1. 55, 1. 87 (それぞれ 3 H, singlet,  $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \end{array}$ ), 2. 86 (1 H, singlet,  
 $\begin{array}{c} | \qquad \qquad \text{O} \\ | \qquad \qquad / \ \backslash \\ -\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}- \\ \backslash \ / \end{array}$ ), 3. 25, 4. 25 (それぞれ 1 H, それぞれ doublet,  $J=3\text{ Hz}$ ,  $\begin{array}{c} | \qquad \qquad \text{O} \\ | \qquad \qquad / \ \backslash \\ -\text{CH}-\text{CH}- \\ \backslash \ / \end{array}$ ),  
4. 49 (1 H, quartet,  $\begin{array}{c} | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \end{array}$ ), 4. 85 (1 H, singlet,  $\begin{array}{c} | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \end{array}$ ).

Monoacetyl Pieristoxin-E mp 280—283°. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$  : 3700—3300 (OH), 1740 (C=O). NMR  $\delta_{\text{C}_5\text{D}_5\text{N}-\text{D}_2\text{O}}$  : 0.88, 1.44, 1.50, 1.87 (それぞれ 3 H, singlet,  $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \end{array}$ ),  
2. 04 (3 H, singlet,  $-\text{OCOCH}_3$ ), 2. 85 (1 H, singlet,  $\begin{array}{c} | \qquad \qquad \text{O} \\ | \qquad \qquad / \ \backslash \\ -\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}- \\ \backslash \ / \end{array}$ ), 3. 24, 4. 18 (それぞれ 1 H, それぞれ doublet,  $J=3\text{ Hz}$ ,  $\begin{array}{c} | \qquad \qquad \text{O} \\ | \qquad \qquad / \ \backslash \\ -\text{CH}-\text{CH}- \\ \backslash \ / \end{array}$ ), 4. 92 (1 H, singlet,  $\begin{array}{c} | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \end{array}$ ),  
5. 56 (1 H, quartet,  $\begin{array}{c} | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OCOCH}_3 \\ | \end{array}$ ).

Diacetyl Pieristoxin-E mp 236—238°. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$  : 3650—3350 (OH), 1730 (C=O).

#### 化合物 V

mp 203—205°  $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_9$  計算値 C, 61.96, H, 8.32. 実験値 C, 62.12, H, 8.56. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$  : 3700—3300 (OH), 1740—1720 (C=O), 1250—1240 ( $-\text{OCOR}$ ). NMR  $\delta_{\text{C}_5\text{D}_5\text{N}-\text{D}_2\text{O}}$  : ppm  
1. 06, 1. 80 (それぞれ 3 H, singlet,  $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \end{array}$ ), 1. 50 (6 H, singlet,  $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \times 2 \\ | \end{array}$ ),  
1. 18 (3 H, triplet,  $J=8\text{ Hz}$ ,  $-\text{OCOCH}_2\text{CH}_3$ ), 2. 20 (3 H, singlet,  $-\text{OCOCH}_3$ ), 3. 86  
(1 H, multiplet,  $\begin{array}{c} | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \end{array}$ ), 4. 17, 5. 50 (それぞれ 1 H, それぞれ doublet,  $J=9.5\text{ Hz}$ ,



化合物 V を N/10—メタノール性水酸化カリウムで加水分解し、エーテル連続抽出した。抽出物を酢酸エチルより再結をくり返せば mp 260—263° 又は mp 210—225° の結晶を得た。後者は酢酸エチルを結晶溶媒として含有している。

本研究に際し、種々のご助言をいただいた本学部河津助教授に感謝します。また、元素分析をしていた京大農学部三井教授、岡大工学部鳥居教授、NMR 測定をしていた京大薬学部新宮博士、日立製作所那加工場に厚くお礼申し上げます。

#### 文 献

- 1) EIJKMAN, J. F.: *Rec. Trav. Chim.* 1, 225 (1882), 2, 99 (1883)
- 2) PLUGGE, P. C.: *Arch. Pharm.* 223, 905 (1885)
- 3) 廻 治雄: *薬学雑誌* 79, 1052—1056 (1959)
- 4) ———: 同上 79, 1057—1059 (1959)
- 5) ———: 日本化学会年会 (1968)
- 6) IWASA, J., Z. KUMAZAWA, M. NAKAJIMA: *Chem. & Ind.*, 511—512 (1961), *Agr. Biol. Chem.* 25, 782—801 (1961)
- 7) HIKINO, H., K. ITO, T. TAKEMOTO: *Chem. Pharm. Bull.* 17, 854—855 (1969)
- 8) ———, ———, T. OHTA, T. TAKEMOTO: *ibid.* 17, 1078—1079 (1969)
- 9) 岩佐順吉, 中村幸人, 杉尾 剛, 実光 稜: 日本農芸化学会大会講演要旨集 P104 (1970)
- 10) HIKINO, H., M. OGURA, M. FUJITA, K. ITO, T. TAKEMOTO: *Chem. Pharm. Bull.* 19, 856—857 (1971)
- 11) ———, ———, T. TAKEMOTO: *ibid.* 19, 1980—1981 (1971)
- 12) ———, T. OHTA, Y. HIKINO, T. TAKEMOTO: *ibid.* 20, 1090—1092 (1972)

#### 追記

廻らは、第10回化学関連支部合同九州大会(1973年7月21日)において、Pieristoxin-E を  $\text{LiAlH}_4$  で処理して Grayanotoxin-III に導き、Pieristoxin-E と Rhodojaponin-III, Pieristoxin-B と Asebotoxin-III がそれぞれ同一であることを発表した。