

森田直賢, 福田昌子, 清水岑夫: 日本産あざみ属植物の flavonoid について (その5)
てりはあざみ, ぎょうじゃあざみ, びっちゅうあざみ, きせるあざみの
葉の成分について (薬用資源の研究 第25報)

Naokata MORITA, Masako FUKUTA and Mineo SHIMIZU: Studies on the
Medicinal Resources. XXV. Flavonoids of *Cirsium* Plants (Compositae)
in Japan. (5). Components of the Leaves of *Cirsium lucens* KITAM.,
C. gyojanum KITAM., *C. bitchuense* NAKAI and *C. Sieboldi* MIQ.

(Faculty of Pharmacy, Toyama University*)

Luteolin-7-glucoside, pale yellow microneedles, m. p. 247~248°, was isolated in respective yields of 0.001% and 0.1% from the leaves of *Cirsium lucens* KITAM. and *Cirsium gyojanum* KITAM. Rhoifolin, pale yellow microneedles, m. p. 198~200° (decomp.), was obtained from the leaves of *Cirsium bitchuense* NAKAI in 0.07% yields. The leaves of *Cirsium Sieboldi* MIQ. afforded pale yellow needles, m. p. 228~231° and pale yellow crystals, m. p. 246° in 0.005% and 0.17% yields. Hydrolysis of the former, C₂₁H₁₉O₁₂, afforded luteolin and glucuronic acid, and the glycoside was proved to be luteolin-7-glucuronide.

(Received April 2, 1965)

著者らは前4報¹⁾までに日本産あざみ属植物19種につき, その葉の flavonoid を検討し, pectolinarin²⁾, linarin 様物質²⁾, luteolin-7-glucoside³⁾, cirsimarin⁴⁾, rutin⁵⁾等5種の flavonoid に区分されることを知った. 今回はひきつづき更に4種の日本産あざみ属植物の葉の flavonoid につき検討し, てりはあざみ (広島県帝釈峡にて採取), ぎょうじゃあざみ (高知県産) の葉からは, いずれも淡黄色微細針状晶 m. p. 247~248° を, それぞれ収量 0.001, 0.1% で分離し, それらは luteolin-7-glucoside であることを, また, びっちゅうあざみ (岡山市郊外にて採取) 葉からは淡黄色微細針状晶 m. p. 198~200° (decomp.) を収量 0.07% で得て, これが rhoifolin (apigenin-7-rhamnoglycoside) であることをそれぞれ確認した.

きせるあざみ (岡山県矢神にて採取) 葉からは m. p. 246° (湿潤 171°) の淡黄色結晶と, m. p. 228~231° の淡黄色針状晶の二種の flavonoid を収率 0.17%, 0.005% で得た. 後者 (m. p. 228~231°) は分子式 C₂₁H₁₉O₁₂ に一致し, flavone 反応 (+), FeCl₃→緑褐色, 希酸分解液は Fehling 液を顕著に還元する.

本物質を加水分解して得た aglycone は 61.58% で 1 mol. sugar を予想する. aglycone は黄色針状晶 m. p. > 300°, FeCl₃→暗緑色, flavone 反応 (+), その acetate は無色針状結晶 m. p. 222° で luteolin tetraacetate m. p. 222~224° と混融して融点降下なく, aglycone は luteolin である. 一方糖部は naphthoresorcinol (Tollens) 反応 (+), p. p. c. により glucuronic acid であることを確認した. 従って本配糖体は luteolin monoglucuronide で, 未だ文献に現われていない新物質である.

著者らは更に本配糖体の糖の位置を決定するために, CH₂N₂ にてメチル化し, 後, 加水分解を行ない, 得たる aglycone は p. p. c. 並びに混融試験の結果, luteolin の 5, 3', 4'-trimethyl ether (5, 3', 4'-trimethoxy-7-hydroxy-flavone) m. p. 281~282° によく一致した. 従って本配糖体は luteolin-7-glucuronide である. なお前者 m. p. 246° の結晶については追って報告の予定である.

* Okuda, Toyama.

- 1) 中沖, 森田: 薬誌 79, 1338 (1959); 中沖, 森田: 薬誌 80, 1296 (1960); 森田, 清水: 薬誌 83, 619 (1963); 森田, 福田, 清水: 本誌 18, 9 (1964).
- 2) 中沖, 森田: 薬誌 79, 1338 (1959).
- 3) 中沖, 森田: 薬誌 80, 1296 (1960).
- 4) 森田, 清水: 薬誌 83, 619 (1963).
- 5) 森田, 福田, 清水: 本誌 18, 9 (1964).

以上の結果より、日本産あざみ属植物の葉に含まれる flavonoid の種類は従来発見された5種の flavonoid (luteolin-7-glucoside, pectolarin, linarin 様物質, cirsimarin, rutin) のほかに rhoifolin, luteolin-7-glucuronide を加え、7種類に分別される。これはあざみ属植物の分類において、葉の成分 flavonoid をとり入れて分類せんとする chemotaxonomy の観点から考察するに基だ興味深いものがある。

実 験 の 部

luteolin-7-glucoside の抽出及び性状 ぎょうじゃあざみはその生葉を MeOH で抽出、蒸留残渣を減圧濃縮し、それに Et₂O を飽和して氷室に貯えれば黄色結晶析出、これを MeOH より再結晶、淡黄色針状晶 m. p. 247~248° (A), 収率 0.1%。

てりはあざみはその生葉を MeOH で抽出、MeOH 留去の残液を AcOEt で抽出、そのエキスを少量の MeOH に溶解し氷室に貯蔵、黄色結晶を析出、MeOH より再結晶、淡黄色微細針状晶 m. p. 247~248° (B), 収率 0.001%。

この2結晶は混融して融点降下なし、共に FeCl₃→暗緑色、Mg+HCl→橙黄色、Zn+HCl→紫紅色。p. p. c. Rf 0.48 (BuOH : AcOH : H₂O=4 : 1 : 2), 0.58 (60% AcOH), 0.13 (15% AcOH)。U. V. 暗褐色。

本結晶と luteolin-7-glucoside m. p. 249° と混融、降下なし。p. p. c. も一致。

rhoifolin の抽出と性状 a) rhoifolin の抽出。びっちゅうあざみの生葉を MeOH で抽出、その残留液に Et₂O を飽和、氷室に貯えれば、灰白色結晶 (I) を析出。結晶 (I) を濾取した母液を AcOEt で抽出、そのエキスを熱湯処理して得た水溶液を Et₂O 飽和して氷室に放置、灰白色結晶 (II) を得。結晶 I, II は MeOH で再結晶すれば、共に淡黄色微細針状晶 m. p. 198~200° (decomp.), 収率 0.07%。結晶 I, II は混融して降下なし。C₂₇H₃₀O₁₄·2 H₂O Anal. Calcd.: C, 52.76; H, 5.53; H₂O, 5.86. Found: C, 52.91; H, 6.02; H₂O, 6.81. FeCl₃→褐色、Mg+HCl→橙黄色、Zn+HCl→橙黄色→褪色。p. p. c. Rf. 0.59 (BuOH : AcOH : H₂O=4 : 1 : 2) (rhoifolin 0.59), Rf. 0.785 (60% AcOH) (rhoifolin 0.785), Rf 0.48 (15% AcOH) (rhoifolin 0.48) U. V 暗褐色。本品を rhoifolin m. p. 198~200° (decomp.) と混融、降下なし。

b) 加水分解。a) の結晶を c-HCl で直火2分間加熱するに黄色の aglycone を析出、MeOH から再結晶、淡黄色微細針状晶 m. p. >300°。p. p. c. Rf 0.65 (60% AcOH) (apigenin 0.65), Rf 0.075 (15% AcOH) (apigenin 0.07)。U. V. 暗褐色。本 aglycone を常法により acetyl 化、MeOH から再結晶、無色針状晶 m. p. 181~182°, 本品を apigenin triacetate m. p. 181~182° と混融降下なし。糖部は常法に従いシロップ状とし p. p. c. を行なう。p. p. c. Rf 0.22, 0.41 (BuOH : AcOH : H₂O=4 : 1 : 2) (glucose 0.22, rhamnose 0.41), Rf 0.41, 0.63 (75% PhOH) (glucose 0.41, rhamnose 0.63), アニリンフタル酸試薬を使用。

luteolin-7-glucuronide の抽出と性状 a) 抽出、ぎせるあざみの生葉を MeOH で抽出、MeOH 留去、残液を減圧濃縮すれば淡黄色の粗結晶を析出、結晶を除去した母液に 10% 酢酸鉛液を加えれば鮮黄色の鉛塩を得る。この鉛塩を乾燥、粉末とし MeOH 中 H₂S にて脱鉛、濾液を留去、残渣を MeOH に溶かして氷室中に保存すれば淡黄色結晶を析出、MeOH より再結晶、淡黄色針状晶 m. p. 228~231°。収率 0.005%。C₂₁H₁₉O₁₂。Anal. Calcd.: C, 54.43; H, 4.10. Found: C, 54.27; H, 4.31. FeCl₃→緑褐色、Mg+HCl→橙赤、Zn+HCl→橙赤→褪色、HCl 分解液は Fehling 液を還元。p. p. c. Rf 0.60 (BuOH : AcOH : H₂O=4 : 1 : 2), Rf 0.74 (60% AcOH), Rf 0.25 (15% AcOH), U. V. 暗褐色。

b) 加水分解。a) で得た配糖体を c-HCl と直火3分間加熱すれば黄色の aglycone を得、これを希 MeOH より再結晶、黄色針状晶 m. p. >300°。p. p. c. Rf 0.52 (60% AcOH) (luteolin 0.52), Rf 0.055 (15% AcOH) (luteolin 0.055), U. V. 暗褐色。aglycone は常法に従い acetyl 化して無色針状晶 m. p. 222° (MeOH) を得、luteolin tetraacetate m. p. 222~224° と混融、融点降下なし。糖部は常法に従い処理し、シロップ状とす。naphthoresorcinol 反応(+).

p. p. c., Rf.

展開溶媒	BuOH : AcOH : H ₂ O (4 : 1 : 2)	75% PhOH
糖部	0.17	0.18
	0.33 (γ-lactone)	0.58 (γ-lactone)
glucouronic acid	0.17	0.185
	0.33 (γ-lactone)	0.58 (γ-lactone)

アニリンフタル酸試薬による呈色、ピンク。

c) 糖の位置. a) で得た配糖体を MeOH·Me₂CO 混液に溶解, CH₂N₂ の Et₂O 溶液の大過剰を加え, permethyl 化を行なう. 一夜放置後濾過し, 濾液を蒸留, 残渣を 5% H₂SO₄ で加水分解し, 生ずる aglycone を MeOH より再結晶, 無色針状晶 m. p. 281~282° を得た. 本品は luteolin-5, 3', 4'-trimethyl ether m. p. 282° と混融, 降下なし. p. p. c. Rf 0.74 (BuOH : AcOH:H₂O=4 : 1 : 2) (luteolin-5, 3', 4'-trimethyl ether 0.74), Rf 0.72 (60% AcOH) (luteolin-5, 3', 4'-trimethyl ether 0.72), Rf 0.065 (15% AcOH) (luteolin-5, 3', 4'-trimethyl ether 0.07). U. V. 暗褐色.

本研究に当り, 材料採集の労, および分類上の御協力をいただいた京都大学理学部村田源氏, 富山県高岡市博労小学校教諭館豊吉氏, また, 元素分析を担当された本学分析室森腰正弘氏に併せて謝意を表す.

富山大学薬学部