

紫根の成分研究 (第1報)

3 種の新シコニン誘導体の構造および anhydroalkannin の単離¹⁾

京極 和旭, 寺山 博行, 館 安英, 鈴木 堯, 小松 曼蒼

大正製薬株式会社研究部²⁾Studies on the Constituents of "shikon". I.
Structure of Three New Shikonin Derivatives and
Isolation of Anhydroalkannin¹⁾KAZUAKI KYŌGOKU, HIROYUKI TERAYAMA,
YASUhide TACHI, TAKASHI SUZUKI, MANKI KOMATSUResearch Laboratory, Taishō Pharmaceutical Co., Ltd²⁾.

(Received February 26, 1973)

From "Nanshikon" (*Macrotomia euchroma* PAULS), deoxyshikonin [II], and anhydroalkannin [III] were isolated, and the latter is the first report of isolation from a natural source. From "Kōshikon" (*Lithospermum erythrorhizon* SIEB. et ZUCC.), II was isolated, and isovalerylshikonin [Ig] and α -methyl-*n*-butylshikonin [Ih] were extracted as mixture.

The structure of II and III were established from their spectral data and comparison with the corresponding synthesized derivatives. The structure of Ig and Ih were supported from their NMR and GLC-MASS spectra.

II, Ig and Ih were new naphthoquinone derivatives.

At the same time, known six shikonin derivatives were isolated from "Nanshikon" or "Kōshikon".

紫根は古くから生薬として、また染料として用いられてきたものであるが、赤色色素すなわちシコニン誘導体の成分研究として和紫根 *Lithospermum officinale* L. var. *erythrorhizon* MAXIM. (*Boraginaceae*) から shikonin³⁾ [Ia], acetylshikonin³⁾ [Ib] が、硬紫根 *Lithospermum erythrorhizon* SIEB. et ZUCC. から $\beta\beta$ -dimethylacrylshikonin^{4a)} [Ic], isobutylshikonin^{4a)} [Id], β -hydroxyisovalerylshikonin^{4b)} [Ie] が、また軟紫根 *Macrotomia euchroma* PAULS⁵⁾ から teracrylshikonin^{4b)} [If] が単離されその構造が明らかにされている。

著者らは本邦市場より入手した軟紫根あるいは硬紫根のエーテルエキスを新シコニン誘導体 deoxyshikonin [II] を単離しその構造を決定し、別に混合物として得られた2種の新シコニン誘導体 isovalerylshikonin [Ig], α -methyl-*n*-butylshikonin [Ih] の構造を明らかにし、また天然ではじめての anhydroalkannin [III] を単離同定し、ほかに既知の6種のシコニン誘導体を単離同定したので報告する。

軟紫根から Ia, Ib, Ic, If を、また硬紫根から Ia, Ib, Ie を単離しそれぞれ文献^{3,4,6,7)}の融点、赤外線吸収スペクトル (IR), 核磁気共鳴スペクトル (NMR), 質量分析 (MS), 紫外線吸収スペクトル (UV) と比較同定した。

II⁸⁾ は軟紫根、硬紫根から赤色鱗片晶として単離され、mp 95° を示し、C₁₆H₁₆O₄ の組成を有し、IR はシコニン

1) 日本生薬学会長崎大会 (1972年11月) 発表。

2) Location: 3-34-1, Takada, Toshima-ku, Tokyo.

3) T. Majima, C. Kuroda, *Acta. Phytochem.*, 1, 43 (1922).

4) a) ; I. Morimoto, T. Kishi, S. Ikegami, Y. Hirata, *Tetrahedron Letters*, 1965, 4737, b) ; I. Morimoto, Y. Hirata, *ibid.*, 1966, 3677.

5) 中薬誌では *Lithospermum euchroma* ROYLE としても記載されている。

6) J.A. Ballantine, *Phytochem.*, 8, 1587 (1969).

7) 田中康雄, 小谷功, 薬誌, 92, 525 (1972).

8) 田中ら⁷⁾ が軟紫根のベンゼンエキスより単離し未同定である mp 89—90° の紫紅色針状結晶と同一物と思われる。

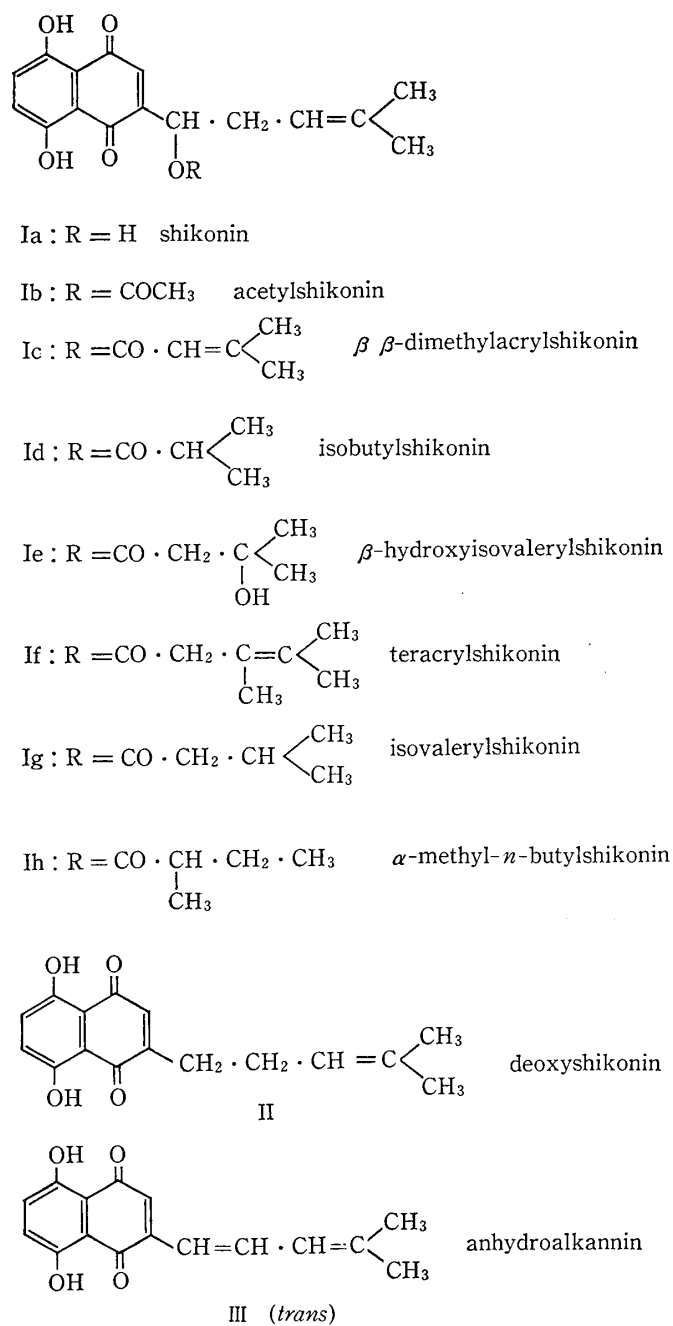


Fig. 1.

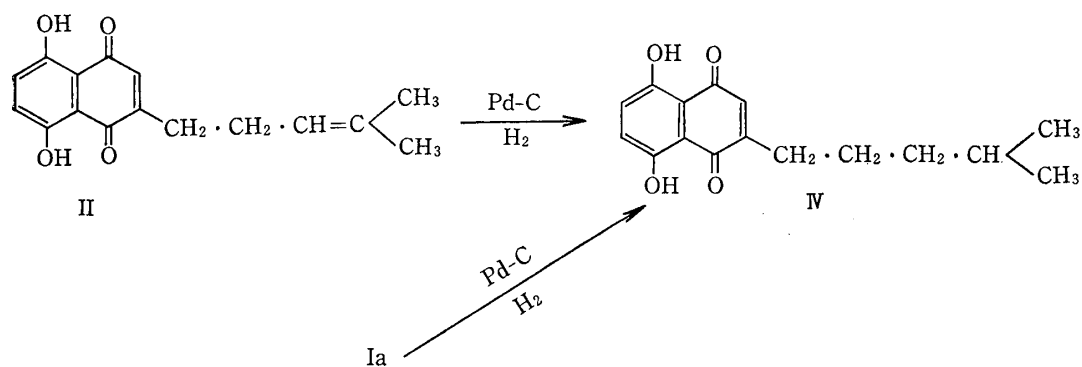


Chart 1.

エステル誘導体が示す 1730 cm^{-1} 附近の吸収を欠く. NMR は Ia と同様 $\delta\ 1.60, 1.68$ および $\delta\ 5.13$ に 2-methylpropenyl $\left(\text{CH}=\text{C}\begin{smallmatrix}\text{CH}_3\\ \text{CH}_3\end{smallmatrix}\right)$ のジメチルプロトンおよびビニルプロトンのシグナルを示しているが Ia とは異なり側鎖 α 位のメチンプロトンが示す $\delta\ 4.90$ 附近のシグナルを欠き、代わりに2個のメチレンのプロトンに相当する $\delta\ 2.34\text{--}2.64$ のシグナルが観測される. 次に II をパラジウム炭素触媒による接触還元により mp 99° , $M^+ (m/e)$ 274 の IV に誘導した (chart 1). 一方 Ia の接触還元で合成した alkannan⁹⁾ と IV とを比較したところ混融して融点降下なく, IR, UV, NMR が一致した. 従って II は deoxyshikonin と命名しその構造を Fig. 1 に示した.

III は軟紫根から赤褐色針状晶として単離され, mp $163\text{--}164^\circ$ を示し, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$ の組成を有し, IR は II と同様に 1730 cm^{-1} 附近の吸収を欠く. NMR は $\delta\ 1.93$ にジメチルプロトンのシグナルを示すが II と比較してメチレンプロトンのシグナルが観測されない. また $\delta\ 6.09$ と 6.58 はそれぞれ doublet のビニルプロトンのシグナルを示していることから Fig. 2 に示す構造式の Ha, Hc のシグナルに帰属され, $\delta\ 7.48$ の quartet のシグナルは Ha, Hc とのカップリングにもとずき Hb に帰属され, そのカップリング定数 $J_{bc}=15\text{ Hz}$ は二重結合がトランス型であることを支持する. 一方, shikonin [Ia] の光学異性体である alkannin^{9,10)} をメタノール性塩酸で脱水反応し anhydroalkannin⁹⁾ が合成されている. この方法に準じ Ia から anhydroalkannin を合成し III と比較したところ, 混融して融点降下なく, IR, MS が一致したので III を anhydroalkannin と同定した.

次に Ig, Ih は硬紫根のエーテルエキスを処理し, Fig. 3 に示される TLC の第2スポットを与える画分 [sp 2] を分離したところ Ic, Id とともに混在していることがわかった. すなわち画分 [sp 2] を Fig. 4 に示す方法で処理して得た画分 [A] の NMR ではナフトキノン骨格の各プロトンとシコニンエステル誘導体に共通な側鎖 $\left(\text{--CH}=\text{CH}_2\text{--CH}=\text{C}\begin{smallmatrix}\text{CH}_3\\ \text{CH}_3\end{smallmatrix}\right)$ の各プロトンのシグナルのほかに Fig. 5 のごとく R が isobutyl 基 [Id], $\beta\beta$ -dimethylacryl 基 [Ic] であることを示すシグナルが観測され, さらに $\delta\ 0.96$ に isovaleryl 基のジメチルプロトンが, また $\delta\ 0.92, 1.16$ に α -methyl-*n*-butyl 基の2個のメチルプロトンが観測された.

一方, NMR の試料とした画分 [A] のガスクロマトグラフィー (GLC)¹¹⁾ では遊離脂肪酸は検出されなかった. 次に画分 [A] をアルカリ処理して得た画分 [B] の GLC¹¹⁾ (Fig. 6) ではピーク a, c はそれぞれ標品の isobutyric acid,

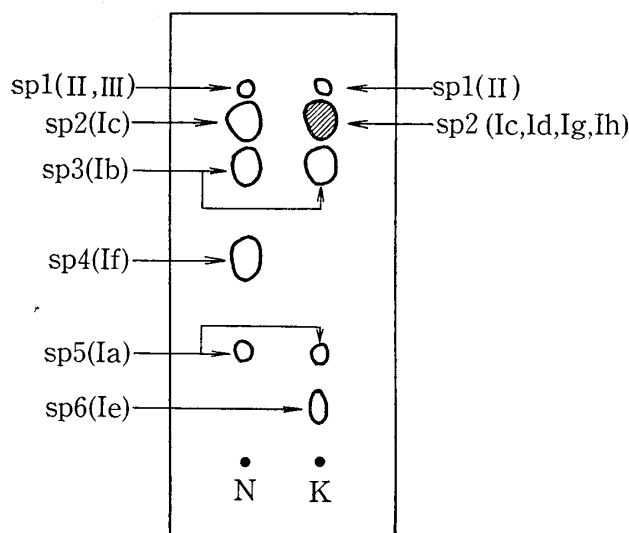


Fig. 3. Thin Layer Chromatogram of Et_2O extracts of "Shikon". (Plate: Kieselgel G, Solvent: CHCl_3), (N: "Nanshikon", K: "Koshikon"), (sp: spot)

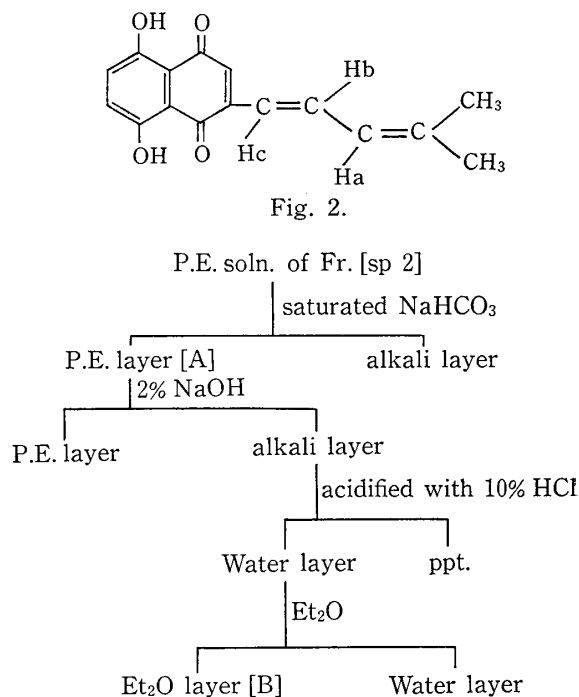


Fig. 4. Preparation of Fr. [sp 2] of "Koshikon"

9) H. Brockmann, *Ann. Chem.*, **521**, 1 (1936).

10) shikonin は (+), alkannin は (-) である.

11) column; $\phi\ 3\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ stainless steel column, 20% DEGS on Chromosorb G (80—100 mesh); N_2 , 30 ml/min.; FID; column temp., 130° , Injection temp., 170° .

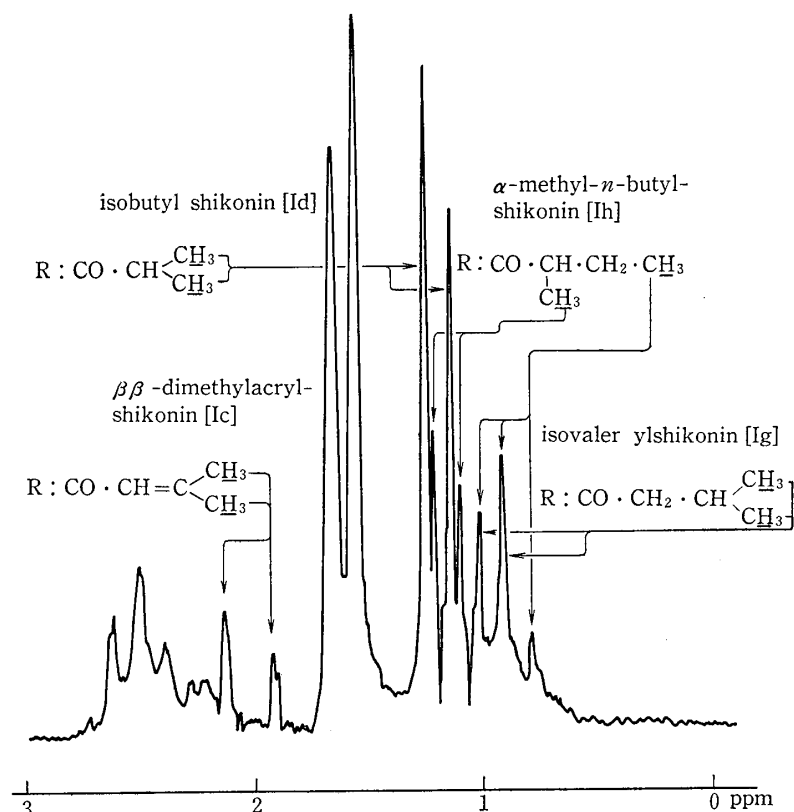


Figure 1 displays three mass spectra (i, ii, iii) showing relative intensity (%) versus mass-to-charge ratio (m/z). The x-axis ranges from 0 to 100+ m/z , and the y-axis ranges from 0 to 100% relative intensity.

- (i) Parent compound:** The base peak is at m/z 60. Other significant peaks are labeled at m/z 57, 74, and 102.
- (ii) Isomer obtained at 100°C:** The base peak is at m/z 74. Other significant peaks are labeled at m/z 57 and 102.
- (iii) Isomer obtained at 150°C:** The base peak is at m/z 74. Other significant peaks are labeled at m/z 57, 60, and 102.

$\beta\beta$ -dimethylacrylic acid に一致したが isovaleric acid α -methyl-*n*-butyric acid はともにピーク b に一致し分離できないため、次にピーク b の GLC-MS を測定した (Fig. 7). これによると標品の isovaleric acid は m/e 60 を特異的に示し、また α -methyl-*n*-butyric acid は m/e 60 を欠き、代わりに m/e 57, 74 を特異的に示しているがピーク b は m/e 57, 60, 74 をともに示している。これはピーク b がこれら 2 成分の混合物であることを支持する。従って画分 [sp 2] は Ic, Id と isovalerylshikonin [Ig], α -methyl-*n*-butylshikonin [Ih] の 4 種の

混合物であることが支持された。

実験の部

融点はすべて未補正。IR は日本分光 DS 301 型赤外分光光度計, UV は日立レコーディングスペクトルフォトメーター, GLC は日立 K-53 型, GLC-MS は日立 RMS-4 型ガスマススペクトルメーター, NMR は日立 R-20 型核磁気共鳴スペクトルメーター (60 MHz) にて内部標準に TMS を用いて測定。NMR の記載は次の略号によった。s=singlet; d=doublet; t=triplet; q=quartet; m=multiplet; br=broad. また chemical shift は δ 値を示し, カップリング定数 J は Hz をあらわす。カラムクロマトに用いたシリカゲルはすべて Wakogel C-200。

軟紫根の色素成分の抽出分離 粗切した軟紫根 1 kg をエーテル抽出 (3 l $\times$ 5 回) して得たエキスを石油エーテル 1 l を加えよく攪拌し可溶部, 不溶部に分離。これを 5 回行ない可溶部を集め溶媒留去, エキス 65 g を得る。このうち 5 g をシリカゲル (250 g) カラムに通導, 順次展開溶媒を変え, 溶出した各画分より次の諸物質を得る。

II の単離 ヘキサン-ベンゼン (8:2) の溶出画分 50 mg をメタノール再結, 赤色鱗片状晶 23 mg を得る。mp 95°. Anal. Calcd.: C₁₆H₁₆O₄; C, 70.57; H, 5.92; mol. wt., 272.27. Found: C, 70.26; H, 6.00; M⁺ 272. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3030, 1610, 1565, 1214, 800. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 275, 483 (3.78), 513 (3.81), 551 (3.59).

NMR (CDCl₃): 1.60, 1.68 (6H, each s., =C<CH₃), 2.34–2.64 (4H, m, Ar-CH₂-CH₂-), 5.13 (1H, t., $J=7$, -CH=C<), 6.80 (1H, s., arom. H), 7.16 (2H, s., arom. H), 12.38, 12.56 (2H, each s., arom. OH).

anhydroalkannin [III] の単離 ヘキサン-ベンゼン (7.5:2.5) 溶出画分 268 mg に少量のアセトンを加え粉末 24 mg をろ取, ベンゼン-メタノール再結, 赤褐色針状晶 15 mg を得る。mp 163–164°. Anal. Calcd.: C₁₆H₁₄O₄; C, 71.10; H, 5.22; mol. wt., 270.27. Found: C, 69.70; H, 5.02; M⁺ 270. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 1607, 1555, 1217, 803, 777. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ nm: 278, 505 (shoulder), 528, 580 (sh.) NMR (CDCl₃): 1.93 (6H, s., =C<CH₃), 6.09 (1H, d., $J=12$, -CH=C<), 6.58 (1H, d., $J=15$, Ar-CH=), 7.00 (1H, s., arom. H), 7.17 (2H, s., arom. H), 7.48 (1H, q., $J=12$ and 15, Ar-CH=CH-), 12.62, 12.67 (2H, each s., arom. OH).

$\beta\beta$ -dimethylacrylshikonin [Ic] の単離 ヘキサン-ベンゼン (7:3) 溶出画分 1.46 g のアセトン可溶部をメタノール再結, 赤褐色板状晶 130 mg を得る。mp 116–117°. Anal. Calcd.: C₂₁H₂₂O₆; C, 62.09; H, 5.99; mol. wt., 370.39. Found: C, 67.89; H, 6.02; M⁺ 370. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 1715, 1617, 1212, 860, 760. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm: 274, 487, 518, 560.

NMR (CDCl₃): 1.56, 1.67 (6H, each s., -CH₂-CH=C<CH₃), 1.92, 2.15 (6H, each s., C-CH=C<CH₃), 2.51 (2H, t., $J=7$, Ar-CH-CH₂-), 5.10 (1H, t., $J=7$, -CH₂-CH=C<), 5.75 (1H, m., C-CH=C<), 5.99 (1H, t., $J=7$, Ar-CH-), 6.94 (1H, s., arom. H), 7.13 (2H, s., arom. H), 12.35, 12.52 (2H, each s., arom. OH). 本品は融点, IR, UV, NMR と文献^{4a), 6)} の $\beta\beta$ -dimethylacrylshikonin に一致。

acetylshikonin [Ib] の単離 ヘキサン-ベンゼン (1:1) 溶出画分 368 mg のアセトン可溶部をメタノール再結, 赤色針状結晶 224 mg を得る。mp 93–94° IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 1741, 1615, 1575, 1230, 1201, 856, 764. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm: 275, 487, 518, 559. NMR (CDCl₃): 1.56, 1.68 (6H, each s., =C<CH₃), 2.12 (3H, s., -CO-CH₃), 2.52 (2H, t., $J=7$, Ar-CH-CH₂-), 5.10 (1H, t., $J=7$, -CH=C<), 6.00 (1H, t., $J=7$, Ar-CH-), 6.96 (1H, s., arom. H), 7.14 (2H, s., arom. H), 12.35, 12.50 (2H, each s., arom. OH). 本品は mp 85–86°⁶⁾ または mp 107–108°⁷⁾ の報告があるが mp を除いて IR, UV, NMR と文献^{6), 7)} の acetylshikonin に一致。

shikonin [Ia] の単離 ヘキサン-ベンゼン (4:6) 溶出画分のアセトン可溶部 120 mg を再びシリカゲル (7.2 g) カラムに通導, ベンゼン再結, 赤褐色針状結晶 52 mg を得る。mp 145–147°. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 1605, 1570, 1200,

775. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$: 276, 485, 516, 554. 本品は文献^{7,12)}の shikonin の融点, IR, UV とともに一致.

teracrylshikonin [If] の単離 ヘキサンーベンゼン (3:7) 溶出画分 187 mg を再度カラムクロマト (シリカゲル

10 g) に供し, 64 mg を得る. Preparative TLC¹³⁾ で精製, 赤色油状物質 33 mg を得る. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$: 1735, 1610, 1115, 780. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm: 276, 485, 516, 554. NMR (CDCl_3): 1.57, 1.68 (12H, each s., $2 \times -\text{CH}$

$=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$), 2.03 (3H, s., $-\text{CH}_3$), 2.50 (2H, br. t., $\text{Ar}-\text{CH}-\text{CH}_2-$), 2.97 (2H, s., $\text{CO}-\text{CH}_2-$), 5.13 (1H, br. t., $-\text{CH}=\text{C}<$), 6.04 (1H, t., $J=7$, $\text{Ar}-\text{CH}-$), 7.01 (1H, s., arom. H), 7.15 (2H, s., arom. H), 12.34, 12.52 (2H, each s., arom. OH). 本品は文献^{4b)}の teracrylshikonin の IR, UV, NMR と一致.

II から alkannan [IV] の合成 軟紫根 5 kg から 915 mg を単離, うち 41 mg にメタノール (20 ml), パラジウム炭素 (Pd 含量 5%, 20 mg) を加え, H_2 気流中 2 hr 攪拌, 反応後溶液をろ過, 溶媒を留去, メタノール再結して赤色鱗片状結晶 15 mg を得る. mp 99°. Anal. Calcd; $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$; C, 70.05; H, 6.61; mol. wt., 274.30.

Found: C, 69.97; H, 6.21; M^+ 274. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1505, 1569, 1203, 796. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm: 482, 512, 550. NMR (CDCl_3): 0.90 (6H, d., $J=7$, $-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$), 1.60–1.40 (3H, m., $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}<$), 2.59 (2H, t., $J=7$, $\text{Ar}-\text{CH}_2-$), 6.84 (1H, s., arom. H), 7.19 (2H, s., arom. H), 12.43, 12.59 (2H, each s., arom. OH).

shikonin [Ia] から alkannan [IV] の合成⁹⁾ Ia (100 mg) にメタノール (45 ml), パラジウム炭素 (Pd 含量 5%, 30 mg) を加え前記と同じ操作で粗結晶 70 mg を得, シリカゲルカラム (5 g) に通導して精製, メタノール再結, 赤色鱗片状結晶 32 mg を得る. mp 99°. II より合成した IV と混融して融点降下なく, また IR, UV, NMR はともに IV のものと一致.

shikonin [Ia] から anhydroalkannin [III] の合成⁹⁾ Ia (735 mg) に 10% メタノール塩酸 (147 ml) を加え室温で4時間放置. 反応後水 (74 ml) を加え沈殿をろ取, 水洗, 乾燥後, 石油ベンゼン (200 ml) で2回抽出, 溶媒留去, 赤褐色粉末 297 mg を得る. 次にこれを Preparative TLC¹⁴⁾ にふし, 主成分の shikonin-monomethylether⁹⁾ と分離, かきとり法で CHCl_3 抽出, ベンゼンーメタノール再結, 粉末 21 mg を得る. mp 163–164°. III と混融して融点降下なく, IR, UV とともに III と一致.

硬紫根の色素成分の抽出分離 軟紫根と同様に処理し, 粗切した硬紫根 1 kg より石油エーテル可溶部 15.5 g を得, うち 5 g をシリカゲルカラム (300 g) に通導, 順次展開溶媒を変え溶出画分より次の諸物質を得る.

II の単離 ヘキサンーベンゼン (7.5:2.5) 溶出画分 70 mg のアセトン可溶部をメタノール再結, 赤色鱗片状結晶 15 mg を得る. mp 95°. 本品は軟紫根より単離した II と混融して融点降下なく, IR, UV, NMR とともに II と一致.

isobutylshikonin [Id], $\beta\beta$ -dimethylacrylshikonin [Ic] と [Ig], [Ih] の混合物の分離精製 ヘキサンーベンゼン (7:3) 溶出画分のアセトン可溶部 1.50 g のうち 300 mg を Preparative TLC¹³⁾ で精製, 単一スポットを与える赤褐色油状物質 (画分 [sp 2]) 194 mg を得る. 以後 Fig. 4 の方法で本品の石油エーテル (100 ml) 溶液を飽和重曹水 (100 ml) で分液, 石油エーテル層を芒硝乾燥, 溶媒留去しエキス (画分 [A]) を得る. NMR (CDCl_3): 0.92

(t., $J=7$, $\text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$), 0.96 (d., $J=7$, $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$), 1.16 (d., $J=7$, $\text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2$), 1.20 (d., $J=7$, $\text{CO} \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$), 1.58, 1.67 (each s., $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$), 1.92, 2.14 (each s., $\text{CO} \cdot \text{CH}$

12) 稲垣勲, 山崎(神田)光恵, 高橋(勝見)章子, 大江和子, 柴田(松村)聡子, 高田ソノ, 名古屋市立大学研究年報, 15, 27 (1967).

13) Plate: $20 \times 20 \text{ cm}^2$, Kieselgel G. solvent: CHCl_3 .

14) Plate: $20 \times 20 \text{ cm}^2$, Kieselgel G. solvent: Benzene Hexane (1:2).

$=C\begin{pmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{pmatrix}$, 2.25 (m., $CO-CH_2-CH<$), 2.50 (t., $J=7$, $Ar-CH-CH_2-$), 5.08 (br. t., $-CH_2-CH=C<$),
 $\begin{matrix} | \\ O \end{matrix}$
 5.97 ($Ar-\begin{matrix} | \\ O \end{matrix}CH-$), 6.90 (s., arom. H), 7.08 (s., arom. H), 12.26, 12.42 (each s., arom. OH).

acetylshikonin [Ib] の単離 ヘキサン-ベンゼン (6:4) 溶出画分 1.3 g のアセトン可溶部を再度メタノール再結, 赤褐色針状結晶 521 mg を得る. mp 93–95°. 本品は軟紫根より単離した Ib と混融して融点降下なく, Ib の IR, UV, NMR に一致.

shikonin [Ia] の単離 ヘキサン-ベンゼン (3:7) 溶出画分 307 mg をメタノール再結, 次にベンゼン再結, 赤褐色針状結晶 151 mg を得る. mp 145–147°. 軟紫根より単離した Ia と混融して融点降下なく Ia の IR と一致.

β -hydroxyisovalerylshikonin [Ie] の単離 $CHCl_3$ 溶出画分 362 mg のメタノール可溶部 303 mg を再度シリカゲル (11 g) カラムクロマトで分離精製し単一スポットを与える暗赤色油状物質 36 mg を得る. IR ν_{max}^{Nujol} cm^{-1} : 1730,

1605, 1455, 780. UV λ_{max}^{EtOH} nm: 485, 515, 553. NMR ($CDCl_3$): 1.30 (6H, s., $-C\begin{pmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{pmatrix}$), 1.59, 1.69 (6H,
 $\begin{matrix} | \\ OH \end{matrix}$

each s., $=C\begin{pmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{pmatrix}$), 2.57 (2H, s., $CO-CH_2-C<$), 2.59 (2H, br. t., $Ar-CH-CH_2-$), 5.10 (1H, br. t.,
 $\begin{matrix} | \\ O \end{matrix}$ $\begin{matrix} | \\ O \end{matrix}$
 $-CH=C<$), 6.07 (1H, t., $J=7$, $Ar-CH-$), 6.99 (1H, s., arom. H), 7.13 (2H, s., arom. H), 12.30,
 $\begin{matrix} | \\ O \end{matrix}$

12.50 (2H, each s., arom. H). 本品は文献^{4b,7)} の β -hydroxyisovalerylshikonin の IR, UV, NMR に一致.

GLC および GLC-MS による脂肪酸の確認 Fig. 4 に示す画分 [A] の石油エーテル (100 ml) 溶液を 2% NaOH 溶液 (50 ml) で分液, アルカリ層を 10% HCl 溶液で酸性 (pH 1) とし, 沈殿を除去, エーテル (50 ml) で 2 回抽出, 溶媒留去し赤色油状物質 (画分 [B]) を得る. 画分 [A], 画分 [B] それぞれ 5 mg を $CHCl_3$ (5 ml) 溶液とし, GLC および GLC-MS の試料とする. 標品脂肪酸は東京化成工業の試薬特級を使用.

謝辞 本研究にあたり, 紫根の鑑定をお願いした東京理科大学薬学部, 長沢元夫教授に厚く御礼申しあげます. また終始御鞭撻を賜った当社の井川俊一常務, 田中一郎研究部長に深謝いたします. また元素分析, IR, UV, NMR および MS の測定をされた当社機器分析研究室内の諸氏にもあわせ感謝いたします.

要 旨

軟紫根 (*Macrotomia euchroma* PAULS) から deoxyshikonin [II] と anhydroalkannin [III] が単離された. III は天然界ではじめて見出されたものである. 硬紫根 (*Lithospermum erythrorhizon* SIEB. et ZUCC.) から II が単離され, また isovalerylshikonin [Ig] と α -methyl-*n*-butylshikonin [Ih] が混合物として得られた. II と III の構造はスペクトルデーターと誘導体の合成により決定した. Ig と Ih の構造は NMR と MASS スペクトルから支持された. II と Ig と Ih は新しいナフトキノン誘導体である. また同時に軟紫根または硬紫根から既知の 6 種の shikonin 誘導体が単離された.