(日本化学会誌, 1992, (4), p. 423~425)

© 1992 The Chemical Society of Japan

香 需 の 成 分 研 究

(1991 年 11 月 8 日 受理)

磯 部 孝 彦*・野 田 幸 直

1 緒 言

現在まで、数種のシソ科 (*Labiatae*) 植物 (ヒキオコシ¹⁾~³⁾, ミカエリソウ⁴⁾, アキノタムラソウ⁵⁾, アキギリ⁵⁾) について、主にトリテルペノイドおよびフラボノイドの成分研究を行ってきた。今回、その一環として香需について成分の検索を試みた。香需 (*Elsholtzia* herb) の原植物はナギナタコウジュ (*Elsholtzia ciliata* (THUNB.) HYLANDER) であり、和漢薬、民間薬として、利尿、下熱、止血に使用されてきた。全草は、香気をもっており、その成分は *Elsholtziaketone* を主とするモノテルペノイドである⁶⁾。しかし、結晶性成分については報告がないので、これを明らかにするために研究を行った。

2 結果および考察

市販の香需を、ほぼ今までと同様の方法によって抽出し、低圧液体クロマトグラフィー (LPLC), ゲル濾過, 液滴向流分配クロマトグラフィー (DCCC) などの各種クロマトグラフィーで分離して、8種の化合物を得た。それぞれの化合物について、IR, MS, UV, ¹H-NMR, ¹³C-NMR の中のいくつかのスペクトルを測定した結果、7種の化合物は以前に単離した化合物であることがわかった。すなわち、化合物 [1], [3], [4], [5], [6], [7], [8] は、それぞれ β -sitosterol, ursolic acid, 2 α -hydroxy-ursolic acid, tormentic acid, β -sitosterol glucoside, apigenin, luteolin と同定した。化合物 [2] は、IR, UV スペクトルからフラボノイドと考えられ、また、その ¹H- および ¹³C- の NMR スペクトルは、pedalitin³⁾ のそれらとよく似ていた。さらに数種の NMR スペクトル (¹H-¹H, ¹³C-¹H, long-range ¹³C-¹H の COSY や NOESY スペクトル) を測定した結果、化合物 [2] を negletein (5,6-dihydroxy-7-methoxyflavone) と決定した。また、この化合物の IR, UV, MS, NMR の各スペクトルを文献値⁷⁾と比較したところ、よく一致した。

今回の実験において新化合物は得られなかったが、香需に含まれる結晶性物質の中でトリテルペノイドでは、ursolic acid が、

フラボノイドでは、negletein が多量に存在することがわかった。また、シソ科植物にはジテルペノイドを含むものが比較的多く、この植物にもそれが存在するかどうか興味をもっていたが、検出できなかった。

3 実験の部

機器分析は以前と同様に行った²⁾。

香需の抽出および単離

坂本天海堂 (大阪市) より購入した香需 (*Elsholtzia* herb, 原植物, 中国産ナギナタコウジュ, *Elsholtzia ciliata*) 4 kg を、メタノールおよびメタノール-クロロホルムを用いて、15回、室温で抽出した。濃縮して得た残留物 556.3 g をヘキサン、酢酸エチル、1-ブタノールに順次、溶解させ、それぞれ 128.1 g, 225.3 g, 117.0 g を得た。1-ブタノール可溶部について DCCC (クロロホルム-メタノール-水, 4:4:3, 上昇法) を行ったが、結晶性物質は得られなかった。この下層部は、酢酸エチル可溶部と一緒にした。ヘキサン可溶部、酢酸エチル可溶部について、それぞれシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行った。ヘキサン、ベンゼン、クロロホルム、アセトン、メタノールと順次、極性を上げつつ展開し 20 フラクションに分けた。TLC によってスポットがあるフラクションについて、Silica gel や Diol の Lober カラム (Merck 社) を用いて先と同様の溶媒系による LPLC や、Sephadex LH-20 (クロロホルム-メタノール, 2:1 で展開) を用いてのゲル濾過により分離した。ヘキサン可溶部からは化合物 [1] を、酢酸エチル可溶部からは化合物 [2] から [8] を得た。ただし、化合物 [4], [5] と少量の [3] を含む混合物は、DCCC (ベンゼン-クロロホルム-メタノール-水, 5:5:7:2, 上昇法) によって、化合物 [5], [4], [3] と順次溶出した。また、化合物 [7] および [8] は、DCCC (クロロホルム-メタノール-1-プロパノール-水, 5:6:1:4, 下降法) によって、化合物 [7] 次いで [8] が溶出した。

化合物 [1]: 無色針状晶 (メタノールから再結晶), 1.43 g, mp 137~138 °C。

IR $\nu_{\max}$: 3410.0, 2937.1, 2869.2, 1465.2, 1381.8, 1055.7 cm^{-1} 。

MS m/e : 414(M^+), 396, 329, 303, 273, 255。

標品の β -sitosterol の IR, MS の各スペクトルと一致した¹⁾。

化合物 [2]: 橙色柱状晶 (メタノールから再結晶), 3.65 g, mp 223~224 °C。

IR $\nu_{\max}$: 3446.2, 1669.8, 1586.8, 1458.8, 1365.0, 1090.2, 857.3, 807.9, 727.2, 693.3 cm^{-1} 。

MS m/e : 284(M^+), 266, 238。

兵庫医科大学化学教室, 663 西宮市武庫川町

1) 磯部孝彦, 野田幸直, 久保田尚志, 日化, 1982, 883。

2) 磯部孝彦, 野田幸直, 久保田尚志, 日化, 1985, 799。

3) 磯部孝彦, 野田幸直, 久保田尚志, 日化, 1985, 1513。

4) 磯部孝彦, 野田幸直, 大崎愛弓, 阪中専二, 金 武祚, 谷口 誠, 薬誌, 109, 175(1989)。

5) 磯部孝彦, 野田幸直, 日化, 1991, 244。

6) 奥田拓男編, “天然薬物事典”, 廣川書店, 東京 (1986) p. 306。

7) 梁 貴鍵, 韓 公羽, 中草药, 19, 150(1988)。

UV $\lambda_{\max}$ (MeOH): 252(sh, ϵ , 17100), 277(28800), 318 (18200) nm, (+NaOMe) 257, 360 nm, (+AlCl₃) 257, 284, 347 nm, (+AlCl₃+HCl) 257, 284, 344 nm, (+NaOAc) 277, 318 nm, (+NaOAc+H₃BO₃) 283 nm.

¹H-NMR δ (DMSO-*d*₆): 8.05(2 H, dd, 8.1, 1.4 Hz, 2', 6'-H), 7.57(2 H, m, 3', 5'-H), 6.92, 6.90(each 1 H, d, 1.2 Hz, 3, 8-H), 3.92(3 H, s, OCH₃).

¹³C-NMR δ : 182.15(4-C), 163.06(2-C), 154.53(7-C), 149.72(9-C), 146.07(5-C), 131.74(4'-C), 130.78(1'-C), 130.03(6-C), 128.95(3', 5'-C), 126.18(2', 6'-C), 105.24(10-C), 104.61(3-C), 91.17(8-C), 56.21(OCH₃).

IR, MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR の各スペクトルは、文献の negletein の値と一致した⁷⁾。

化合物〔3〕: 無色針状晶(エタノールから再結晶), 8.25 g, mp 286~288 °C。

IR $\nu_{\max}$: 3445.8, 2931.5, 1694.5, 1455.5, 1385.8, 1244.7, 1030.6, 662.5 cm⁻¹.

MS *m/e*: 456(M⁺), 248, 207, 203, 190, 133.

標品の ursolic acid の IR, MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR の各スペクトルと一致した²⁾。

化合物〔4〕: 無色結晶(メタノール-水から再結晶), 134 mg, mp 256~258 °C。

IR $\nu_{\max}$: 3418.8, 2927.3, 2872.4, 1693.8, 1456.0, 1050.0, 1031.9 cm⁻¹.

MS *m/e*: 472(M⁺), 248, 223, 205, 203, 189, 167, 133。

標品の 2 α -hydroxyursolic acid の IR, MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR の各スペクトルと一致した⁵⁾。

化合物〔5〕: 無色柱状晶(エタノール-水から再結晶), 31 mg, mp 287~289 °C。

IR $\nu_{\max}$: 3570.4, 3421.9, 2938.5, 2876.6, 1686.9, 1460.8, 1046.9, 755.7 cm⁻¹.

MS *m/e*: 488(M⁺), 470, 442, 424, 370, 264, 246, 218, 205, 201, 146.

標品の tormentic acid の IR, MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR の各スペクトルと一致した⁴⁾。

化合物〔6〕: 無色柱状晶(ピリジンから再結晶), 1.06 g, mp 287~288 °C。

IR $\nu_{\max}$: 3398.2, 2959.5, 2933.8, 2868.1, 1488.9, 1368.0,

1073.5, 1023.5 cm⁻¹.

MS *m/e*: 414, 396, 329, 303, 273, 255.

標品の β -sitosterol glucoside の IR, MS, ¹³C-NMR の各スペクトルと一致した²⁾。

化合物〔7〕: 薄黄色板状晶(エタノール-水から再結晶), 173 mg, mp 300 °C 以上。

IR $\nu_{\max}$: 3285.6, 3093.7, 2929.8, 1652.0, 1608.3, 1557.6, 1501.6, 1354.5, 1244.7, 1181.8, 828.8 cm⁻¹.

MS *m/e*: 270(M⁺), 242, 153, 124.

UV $\lambda_{\max}$ (MeOH): 268(ϵ 20800), 336(22700) nm, (+NaOMe) 276, 326, 392 nm, (+AlCl₃) 276, 302.5, 348, 384 nm, (+AlCl₃+HCl) 277.5, 301, 343, 382 nm, (+NaOAc) 272, 300, 353 nm, (+NaOAc+H₃BO₃) 269, 340 nm.

¹H-NMR δ (C₅D₅N): 7.90(2 H, d, 8.5 Hz, 2', 6'-H), 7.20(2 H, d, 8.5 Hz, 3', 5'-H), 6.86(1 H, s, 3-H), 6.80(1 H, d, 2 Hz, 8-H), 6.72(1 H, d, 2 Hz, 6-H).

標品の apigenin の IR, MS, UV の各スペクトルと一致した⁴⁾。

化合物〔8〕: 黄色板状晶(エタノール-水から再結晶), 529 mg, mp 300 °C 以上。

IR $\nu_{\max}$: 3384.6, 3072.3, 1655.6, 1611.0, 1501.6, 1365.1, 1265.2, 1163.6, 1031.5, 839.3 cm⁻¹.

MS *m/e*: 286(M⁺), 258, 153.

UV $\lambda_{\max}$ (MeOH): 256(ϵ 20600), 267(sh, 18600), 294 (10000), 353(21300) nm, (+NaOMe) 267, 330(sh), 403 nm, (+AlCl₃) 273, 302(sh), 332, 424 nm, (+AlCl₃+HCl) 263, 276, 296, 358, 387 nm, (+NaOAc) 260, 372 nm, (+NaOAc+H₃BO₃) 259, 372 nm.

¹H-NMR δ (C₅D₅N): 7.86(1 H, d, 2 Hz, 2'-H), 7.52(1 H, dd, 2, 8 Hz, 6'-H), 7.27(1 H, d, 8 Hz, 5'-H), 6.87(1 H, s, 3-H), 6.71, 6.70(each 1 H, d, 2 Hz, 6, 8-H).

標品の luteolin の IR, MS, UV の各スペクトルと一致した⁴⁾。

NMR スペクトルの測定をしていただきました大阪市立大学理学部柴田耕造講師, および質量スペクトルを測定していただきました本学共同研究室佐藤剛陽氏に厚くお礼申しあげます。また, 本研究の一部は兵庫医科大学研究助成金の援助を受けました。

—Note—

Studies on the Chemical Constituents of *Elsholtzia* herb

Takahiko ISOBE* and Yukinao NODA

*Department of Chemistry, Hyogo College of Medicine; Mukogawa-cho,
Nishinomiya-shi 663 Japan*

Several crystalline compounds isolated from *Elsholtzia* herb (plant, *Elsholtzia ciliata* (THUNB.) HYLANDER in China) were triterpenoids, steroids, and flavonoids. Their structures were identified as β -sitosterol, β -sitosterol glucoside, ursolic acid, 2 α -hydroxyursolic acid, tormentic acid, negletein, apigenin, and luteolin by the comparison of spectroscopic data with those of the authentic samples.