ツワブキ *Farfugium japonicum* (L.) KITAM. の成分研究 (第 4 報¹⁾)

根茎および葉の成分について

栗原藤三郎,* 鈴木稠徳

東北薬科大学²⁾

Studies on the Constituents of *Farfugium japonicum* (L.) KITAM. IV.¹⁾

On the Components of the Rhizome and the Leaves

TOZABURO KURIHARA* and SHIGENORI SUZUKI

Tohoku College of Pharmacy,²⁾ Komatsushima, 4-4-1, Sendai

(Received July 2, 1980)

Two new eremophilane derivatives, α, α' -bis(3 β -angeloyloxyfuranoeremophilane), 3 β -angeloyloxy-8 β -hydroxy-9 β -seneciyoxyeremophilenolide were isolated from the rhizome of *Farfugium japonicum* (L.) KITAM. (*Ligularia tussilaginea* MAKINO), along with α -amyrin, campesterol, stigmasterol, β -sitosterol, palmitic acid, linoleic acid and linolenic acid. From the leaves of this plant above-mentioned phytosterols and brein were obtained.

Keywords—*Farfugium japonicum* (*Ligularia tussilaginea*); Compositae; eremophilane derivative; sesquiterpene; PMR

著者らは、先にツワブキ *Farfugium japonicum* (L.) KITAM. の根茎から 3 β -angeloyloxy-8-epi-eremophilenolide および 3 β -angeloyloxy-9-en-8-epi-eremophilenolide を単離³⁾ 報告した。

今回、11 月上旬に採集したツワブキの根茎をエーテルで抽出し、エーテル溶液を濃縮後、水蒸気蒸留に付し、揮発性物質を除去した残渣からシリカゲルクロマトグラフィーによって文献未記載の化合物 I (C₄₀H₅₄O₆, mp 76—78°) および化合物 II (C₂₅H₃₄O₇, mp 208—210°) の 2 種のエレモフィラン型の新セスキテルペノイドを単離した。その他 α -amyrin, campesterol, stigmasterol, β -sitosterol および palmitic acid, linoleic acid, linolenic acid が確認された。また葉からは、phytosterol 類と brein が単離された。

I は、赤外線吸収 (IR) スペクトルで 1705, 1640 cm⁻¹ に α, β -不飽和カルボン酸エステルが観察され、¹H 核磁気共鳴 (PMR) スペクトルでは、0.98 ppm (singlet) に 3 級メチル基、1.05 ppm (doublet, $J=7.0$ Hz) に 2 級メチル基、1.98 ppm (quartet, $J=1.5$ Hz), 2.07 ppm (doublet, $J=7.0$ Hz) にアングリカ酸のメチル基、2.08 ppm (singlet) にフラン環に直結するメチル基、2.37 ppm, 2.90 ppm (AB type quartet) に孤立メチレン基、5.40 ppm (quintet, $J=5.0$ Hz) にアングリカ酸エステルのつけ根のプロトンおよび 6.10 ppm (quartet, $J=7.0$ Hz) にアングリカ酸のメチル基のプロトンが観察された。I の PMR スペクトルは、高橋らが先に報告⁴⁾ している 3 β -angeloyloxyfuranoeremophilane とよく類似したシグナルを示しているが、質量 (MS) スペクトルにおいて I は、(M⁺) 630 を示し PMR スペクトルのプロトンと分子量を比較すると二量体であると推定される。その結合位置は、PMR スペクトルからフラン環の α 位のプロトンが観察されないことおよびフラン環の α プロトンとカップリングしないためフラン環に直結するメチル基のプロトンが singlet に表われていることさらにそのメチル基が二重結合の異方性により単量体の場合より低磁場に移動していることから I は、3 β -angeloyloxyfuranoeremophilane⁴⁾ の二量体で α 位と α' 位が結合していると考えられる。ビフラン環の存在⁵⁾ は紫外線吸収 (UV) スペクトルにおいても 214 nm, 287 nm, 297 nm, 313 nm (shoulder) に吸収が見られることから推定される。I を 10% KOH-MeOH で加水分解すると mp 42—43° の酸および C₃₀H₄₂O₄ mp 71—72° の化合物が得られた。酸は、標品のアングリカ酸とよく一致した。I の接触還元 (PtO₂/C₂H₅OC₂H₅) では 2 モルの水素を吸収し、側鎖だけが還元された。I のフラノエレモフィラン骨格のコンホメーションは、3 β -angeloyloxyfuranoeremophilane と同様に nonsteroid 型をとっているものと考えられる。以上のことから I は、 α, α' -

bis(3 β -angeloyloxyfuranoeremophilane) と決定した. なお植物からこのような二量体が得られたことは, 非常に興味深いことと思われる.

II は, IR スペクトルで 3550 cm^{-1} に水酸基, 1760, 1690, 1640 cm^{-1} に不飽和 γ -ラクトン, 1700, 1640 cm^{-1} に不飽和カルボン酸エステルの吸収が観察され, UV スペクトルでは, 220.5 nm にエノンに基づく極大吸収が観察された. PMR スペクトルでは, 0.93 ppm (doublet, $J=7.0$ Hz) に 2 級メチル基, 1.32 ppm (singlet) に 3 級メチル基, 1.86 ppm (doublet, $J=1.5$ Hz) に二重結合に直結しているメチル基, 2.12 ppm, 2.83 ppm (AB type quartet) に孤立メチレン基, 4.06 ppm (broad singlet) に水酸基, 5.12 ppm (multiplet) に不飽和酸エステルの結合しているメチン基, 5.22 ppm (doublet, $J=10.0$ Hz) にさらに別の不飽和酸エステルが結合しているメチン基および 1.92 ppm (singlet), 1.98 ppm (doublet, $J=7.0$ Hz), 6.04 ppm (quartet, $J=7.0$ Hz) に angeloyloxy 基と 1.94 ppm (doublet, $J=1.5$ Hz), 2.19 ppm (doublet, $J=1.5$ Hz), 5.72 ppm (quintet, $J=1.5$ Hz) に seneciyoxy 基に基づくシグナルが観察される. II の IR スペクトル, PMR スペクトルは, 3 β -angeloyloxy-8 β -hydroxyeremophilenolide⁶⁾ と非常によく類似している.

3 β -angeloyloxy-8 β -hydroxyeremophilenolide と II の PMR スペクトルの比較を Table I に示したが, C₉ 位のメチンプロトンと seneciyoxy 基のプロトンの有無による差以外は, よく類似している. II をアセチル化する

TABLE I. PMR Spectra of Chemical Shifts of 3 β -Angeloyloxy-8 β -hydroxyeremophilenolide and 3 β -Angeloyloxy-8 β -hydroxy-9 β -seneciyoxyeremophilenolide (in CDCl_3)

	3 β -Angeloyloxy-8 β -hydroxy- eremophilenolide ⁶⁾ (δ)	3 β -Angeloyloxy-8 β -hydroxy-9 β - seneciyoxyeremophilenolide (δ)
C ₆ α -H(B)	2.10 (1H, d, $J=(\text{---})$ 14.0 Hz)	2.12 (1H, d, $J=(\text{---})$ 14.0 Hz)
C ₆ β -H(A)	2.76 (1H, d, $J=(\text{---})$ 14.0 Hz)	2.83 (1H, d, $J=(\text{---})$ 14.0 Hz)
C ₈ β -OH	4.26 (1H, b.s)	4.06 (1H, b.s)
C ₉ α -H		5.22 (1H, d, $J=10.0$ Hz)
C ₁₃ -H	1.78 (3H, d, $J=1.5$ Hz)	1.86 (3H, d, $J=1.5$ Hz)
C ₁₄ -H	0.87 (3H, d, $J=7.0$ Hz)	0.93 (3H, d, $J=7.0$ Hz)
C ₁₅ -H	1.26 (3H, s)	1.32 (3H, s)
C ₃ α -H	5.02 (1H, m (quartet like))	5.12 (1H, m)
1.92 (3H, s)	1.92 (3H, s)
1.98 (3H, d, $J=7.0$ Hz)	1.98 (3H, d, $J=7.0$ Hz)
6.05 (1H, q, $J=7.0$ Hz)	6.04 (1H, q, $J=7.0$ Hz)
1.94 (3H, d, $J=1.5$ Hz)
2.19 (3H, d, $J=1.5$ Hz)
5.72 (1H, quintet, $J=1.5$ Hz)

Chart 1

ると PMR スペクトルにおいて 4.06 ppm (broad singlet) のシグナルは消失し, 2.12 ppm (singlet) にアセチル基のシグナルが観察された. II は, 高橋ら⁴⁾によって 3 β -angeloyloxy-9 β -seneciolyoxyfuranoeremophilane が単離されていることおよびツワブキから今まで得られたエレモフィラン誘導体^{3,4,6)}で 3 位に結合している化合物はすべて 3 位 β 配位に angeloyloxy 基が結合していることを考慮すると, II も angeloyloxy 基が 3 位 β 配位に, seneciolyoxy 基が, 9 位 β 配位に結合したすなわち 3 β -angeloyloxy-8 β -hydroxy-9 β -seneciolyoxyeremophilanolide と推定される. なお II の骨格のコンホメーションは, ラクトン環の結合しているメチン基の配位が β 配位であること⁷⁾ および 9 位, 10 位のメチン基のカップリング定数が Karplus の式によって示されているのを参考にすると steroid 型であると考えられる.

これらの化合物の絶対配置が vic-シスジメチルシスデカリン型であることは, エレモフィラン類の生合成においてオイデスマン型セスキテルペンより C-10 核間メチル基の 1,2-移動によって生合成される報告⁸⁾と同様の経路を経て得られると考えられる.

実験の部

融点は未補正. PMR スペクトルは日本電子製 PS-100 (100 MHz) で測定し, 内部標準に tetramethylsilane を使用した. 略語: s; singlet, b.s; broad singlet, d; doublet, t; triplet, q; quartet, m; multiplet. IR スペクトルは日立製 EPS-20 型, 旋光計は ATAGO 偏光計 “ポラックス”, 紫外線 (UV) スペクトルは島津製 UV-300 を使用. MS 測定は日立製 RMU-6MG を用い, Direct 法は ionizing voltage: 70 eV で測定した. ガスクロマトグラフィー (GLC) は, 島津製 GC-6A を使用.

Eremophilane 誘導体の抽出と分離 11 月上旬に福島県四倉海岸付近で採集したツワブキの根茎 9 kg を採取直後細切にし, エーテルを加え 3 回抽出, 全エーテル層を合せて濃縮し, 残渣を水蒸気蒸留に付し, 蒸留残渣を熱時ろ過し, 残渣油状物 34.3 g 得. 油状物を SiO₂ カラムクロマトグラフィーに付し, benzene 溶出部を MeOH で再結晶し, 無色結晶. (I), 130 mg を得. Benzene-AcOEt=3: 1 (v/v), CHCl₃-MeOH=20: 1 (v/v), を展開溶媒に用いた SiO₂ カラムクロマトグラフィーで交互にクロマトを行ない精製. エーテルより再結晶し, 無色プリズム晶. (II), 80 mg を得.

α, α' -Bis(3 β -angeloyloxyfuranoeremophilane) (I) mp 76—78° [α]_D²⁵ +80.6° (c =0.62, CHCl₃). Anal. Calcd C₄₀H₅₄O₆: C, 76.15; H, 8.63. Found: C, 76.20, H, 8.61. MS m/e (%): 630 (M^+ , 81), 616 (2), 548 (M^+ -C₅H₆O⁺, 4), 530 (9), 430 (32), 165 (35), 149 (51), 83 (100), 69 (49), 57 (56), 55 (81), 43 (65), 41 (53), 29 (26). IR $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ cm⁻¹: 1705, 1640 (α, β -unsaturated ester). UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 214, 287, 297, 313 (shoulder). PMR (10% solution in CDCl₃) δ : 0.98 (3H $\times$ 2, s), 1.05 (3H $\times$ 2, d, J =7.0 Hz), 1.98 (3H $\times$ 2, q, J =1.5 Hz,

2.07 (3H $\times$ 2, d, J =7.0 Hz,) 2.08 (3H $\times$ 2, s), 2.37, 2.90 (2H $\times$ 2, AB type quartet, J =(-)

14.0 Hz), 5.40 (1H $\times$ 2, quintet, J =5.0 Hz), 6.10 (1H $\times$ 2, q, J =7.0 Hz,).

I の加水分解 アンゲリカ酸の確認 I 60 mg を 10% KOH-MeOH 5 ml で 30 分間還流後、溶媒を留去し、少量の水を加え、エーテルと振盪。水層を 10% H₂SO₄ で酸性とし、エーテルと振盪抽出し、無水 Na₂SO₄ で乾燥し、溶媒を留去、残渣を昇華装置に付し、mp 42—43° の酸 4 mg を得。本品はフキノトウから得たアンゲリカ酸と混融し、融点降下せず、IR, PMR も完全に一致。

α, α' -Bis(3 β -hydroxyfuranoeremophilane) の確認 I の加水分解反応の分解物のエーテル抽出液を無水 Na₂SO₄ で乾燥後、溶媒を留去し、残渣を SiO₂ カラムクロマトグラフィー (benzene-AcOEt=7: 3 (v/v)) で精製後、メタノールから再結晶し、無色板状晶 20 mg を得。mp 71—72° *Anal.* Calcd C₃₀H₄₂O₄: C, 77.21; H, 9.07. Found: C, 77.07; H, 9.09. MS *m/e* (%): 466 (M⁺ 100), 409 (17), 340 (42), 328 (25), 214 (42), 202 (33), 170 (33), 57 (70), 55 (50), 43 (70), 41 (50), 29 (50). IR $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ cm⁻¹: 3600 (OH), 1640 (double bond). PMR (10% solution in CDCl₃) δ : 1.00 (3H $\times$ 2, s), 1.03 (3H $\times$ 2, doublet, *J*=7.0 Hz), 1.62 (1H $\times$ 2, b.s), 2.07 (3H $\times$ 2, s), 2.35, 2.75 (2H $\times$ 2, AB type quartet, *J*=(-)14.0 Hz), 4.25 (1H $\times$ 2, quintet, *J*=5.0 Hz).

I の PtO₂(C₂H₅OC₂H₅) による接触還元 α, α' -Bis[3 β -(2-methylbutyryloxy)furanoeremophilane] の生成 I 30 mg を PtO₂ 10 mg, C₂H₅OC₂H₅ 5 ml で一昼夜接触還元を行ない、反応終了後、触媒をろ去し、液を濃縮後、SiO₂ カラムクロマトグラフィー (benzene) で精製 20 mg 得。mp 63—64° *Anal.* Calcd C₄₀H₅₈O₆: C, 75.67; H, 9.21. Found: C, 75.54; H, 9.31. MS *m/e* (%): 634 (M⁺, 1), 532 (1), 430 (10), 255 (5), 165 (16), 111 (30), 97 (61), 95 (43), 85 (62), 83 (66), 81 (10), 71 (79), 69 (75), 57 (100), 55 (80), 43 (83), 41 (52), 29 (21). IR $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ cm⁻¹: 1710 (saturated ester), 1640 (double bond). PMR (10% solution in CDCl₃) δ : 0.92 (3H $\times$ 2, t, *J*=7.0 Hz), 0.95 (3H $\times$ 2, s), 0.98 (3H $\times$ 2, d, *J*=7.0 Hz), 1.15 (3H $\times$ 2, d, *J*=7.0 Hz), 1.58 (2H $\times$ 2, m), 2.00 (3H $\times$ 2, s), 2.28 (1H $\times$ 2, m), 2.34, 2.80 (2H $\times$ 2, AB type quartet, *J*=(-)14.0 Hz), 5.25 (1H $\times$ 2, quintet, *J*=5.0 Hz).

3 β -Angeloyloxy-8 β -hydroxy-9 β -seneciolyloxyeremophilanolide (II) mp 208—210° [α]_D²⁵+111.1° (*c*=0.63, CHCl₃). *Anal.* Calcd C₂₅H₃₄O₇: C, 67.24; H, 7.68. Found: C, 67.30; H, 7.65. MS *m/e* (%): 446 (M⁺, 0.3), 429 (0.8), 364 (2), 346 (2), 329 (2), 301 (1), 263 (9), 246 (6), 217 (4), 202 (5), 100 (31), 83 (100), 55 (4), 28 (6). IR $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ cm⁻¹: 3550 (OH), 1760, 1690, 1640 (α, β -unsaturated- γ -lactone), 1700, 1640 (α, β -unsaturated ester). UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 220.5. PMR (10% solution in CDCl₃) δ : 0.93 (3H, d, *J*=7.0 Hz), 1.32 (3H, s), 1.86 (3H, d, *J*=1.5 Hz), 1.92 (3H, s,

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ || \quad \quad | \\ \text{O} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$), 1.94 (3H, d, *J*=1.5 Hz, $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ || \quad \quad | \\ \text{O} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$), 1.98 (3H, d, *J*=7.0 Hz, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ || \quad \quad | \\ \text{O} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$), 2.12, 2.83 (2H, AB type quartet, *J*=(-)14.0 Hz), 2.19 (3H, d, *J*=1.5 Hz,

$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ || \quad \quad | \\ \text{O} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$), 4.06 (1H, b.s, -OH), 5.12 (1H, m), 5.22 (1H, d, *J*=10.0 Hz), 5.72 (1H, quintet, *J*=1.5 Hz,

$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ || \quad \quad | \\ \text{O} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$), 6.04 (1H, q, *J*=7.0 Hz, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ || \quad \quad | \\ \text{O} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$).

II のアセチル化 8 β -Acetoxy-3 β -angeloyloxy-9 β -seneciolyloxyeremophilanolide の生成 II 30 mg を無水酢酸-ピリジンでアセチル化を常法通り行ない、SiO₂ カラムクロマトグラフィー (benzene-AcOEt=9: 1 (v/v)) で精製。30 mg を得。mp 165—166° [α]_D²⁵+75.5° (*c*=0.53, CHCl₃). *Anal.* Calcd C₂₇H₃₆O₈: C, 66.37; H, 7.43. Found: C, 66.27; H, 7.45. IR $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ cm⁻¹: 1775 (CH₃CO-), 1760, 1690, 1640 (α, β -unsaturated- γ -lactone), 1700, 1640 (α, β -unsaturated ester). PMR (10% solution in CDCl₃) δ : 0.95 (3H, d, *J*=7.0 Hz),

1.32 (3H, s), 1.88 (3H, d, *J*=1.5 Hz), 1.92 (3H, s, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ || \quad \quad | \\ \text{O} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$), 1.94 (3H, d, *J*=1.5 Hz, $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ || \quad \quad | \\ \text{O} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$),

1.98 (3H, d, *J*=7.0 Hz, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ || \quad \quad | \\ \text{O} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$), 2.12 (3H, s), 2.19 (3H, d, *J*=1.5 Hz, $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ || \quad \quad | \\ \text{O} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$), 2.03, 2.92 (2H,

AB type quartet), 5.10 (1H, m), 5.10 (1H, d, $J=10.0$ Hz), 5.76 (1H, quartet, $J=1.5$ Hz, $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \\ \text{O} \end{array}$),
 6.04 (1H, q, $J=7.0$ Hz, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ | \\ \text{O} \end{array}$).

α -Amyrin と Phytosterol 類の分離および確認 根茎の水蒸気蒸留残渣のエーテル抽出物 11.0 g を SiO_2 カラムクロマトグラフィー (benzene-AcOEt=9:1 (v/v)) に付し, MeOH から再結晶し, 無色針状晶 175 mg を得. mp 181—183°, *Anal.* Calcd $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$: C, 84.44; H, 11.81. Found: C, 84.55; H, 11.95. MS m/e : 426 (M^+), 218 (base peak). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 3600 (OH). PMR (10% solution in CDCl_3) δ : 3.22 (1H, double d, $J=7.0, 10.0$ Hz), 5.12 (1H, t, $J=4.0$ Hz). Liebermann-Burchard 反応陽性. 本品は, IR, PMR が標品の α -amyrin に一致した. α -amyrin の後に次いで, 溶出される無色針状晶 200 mg を得. 本品は, Liebermann-Burchard 反応陽性. TLC, IR は標品の β -sitosterol と比較同定し, さらに以下の化合物を GC-MS で標品と同定. GLC (condition: 3% SE 52 on chromosorb W (AW) (60—80 mesh), 3 mm $\times$ 2 m. column temp.: 285°, carrier gas N_2 1.0 kg/ cm^2). peak 1 (campesterol; $t_R=20.0$ min, MS m/e : 400 (M^+), 5% 占める) peak 2 (stigmasterol; $t_R=21.8$ min, MS m/e : 412 (M^+), 3% 占める) peak 3 (β -sitosterol; $t_R=25.5$ min, MS m/e : 414 (M^+), 92% 占める). 葉の水蒸気蒸留残渣のエーテル抽出物 3.0 g を根茎と同様処理し, α -amyrin, campesterol, stigmasterol, β -sitosterol を確認した.

Brein の分離および確認 葉より α -amyrin および phytosterol 類を溶出後, 次いで溶出される部分を MeOH より再結晶し, 無色針状晶 40.0 mg を得. mp 214—216°, $[\alpha]_D^{25} +38.6^\circ$ ($c=0.8$, CHCl_3). *Anal.* Calcd $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$: C, 81.39; H, 11.36. Found: C, 81.20; H, 11.50. MS m/e : 442 (M^+), 234 (base peak). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 3600, 3450 (OH). PMR (10% solution in CDCl_3) δ : 3.22 (1H, double d, $J=7.0, 10.0$ Hz), 4.16 (1H, double d, $J=6.0, 12.0$ Hz), 5.22 (1H, t, $J=4.0$ Hz). Liebermann-Burchard 反応陽性. ジアセチル体 mp 195—197°. ジケトン体 mp 214°. 本品の IR, PMR スペクトルおよび誘導体は, 文献既知⁹⁾ の brein に一致.

高級脂肪酸の確認 根茎のエーテル抽出残渣を MeOH で抽出. MeOH 溶液を濃縮して得られる油 1.0 g を 10% NaOH に溶解し, 水溶液を 10% HCl で酸性とし, エーテルと振盪し抽出. エーテル溶液を濃縮し, CH_2N_2 のエーテル溶液を加えメチル化し, SiO_2 カラムクロマトグラフィー (benzene) で精製. GC-MS で以下の物質を標品と同定した. GLC (condition: 3% SE 30 on chromosorb W (AW) (60—80 mesh), 3 mm $\times$ 2 m, column temp.: 150—230°, (5°/min), carrier gas He 1.0 kg/ cm^2). peak 1 (methylpalmitate; $t_R=14.0$ min, MS m/e : 270 (M^+)), peak 2 (methyl linoleate; $t_R=16.6$ min, MS m/e : 294 (M^+)), peak 3 (methyl linolenate; $t_R=16.6$ min, MS m/e : 292 (M^+)). したがってその遊離脂肪酸は palmitic acid, linoleic acid および linolenic acid であることを確認.

謝辞 本研究にあたり, PMR スペクトルを測定して頂きました東北大学薬学部中央分析室の諸氏ならびに MS を測定して頂きました本学菊地正雄博士に深謝致します.

引用文献および注

- 1) 日本薬学会 99 年会 (札幌 1979 年 8 月) で一部発表.
- 2) Location: *Komatsushima 4-4-1, Sendai*.
- 3) 栗原藤三郎, 鈴木稠徳, 薬誌, **100**, 681 (1980).
- 4) H. Nagano, Y. Tanahashi, Y. Moriyama, T. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 2840 (1973).
- 5) R. Grigg, J.A. Knight, M.V. Sargent, *J. Chem. Soc.*, (C), 1966, 976.
- 6) 栗原藤三郎, 鈴木稠徳, 薬誌, **97**, 863 (1977).
- 7) K. Naya, N. Nogi, Y. Makiyama, H. Takashina, T. Imagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 3002 (1977).
- 8) a) C.J.W. Brooks, R.A.B. Keates, *Phytochemistry*, **11**, 3235 (1972); b) C.A. Miller, A.R. Finder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 230.
- 9) a) J. Siwowski, K. Dziewanowska, Z. Kasprzyk, *Phytochemistry*, **12**, 157 (1973); b) 伊藤一男, 飯田寿之, 竹市千代香, 薬誌, **98**, 1592 (1978).