〔薬 学 雑 誌〕
YAKUGAKU ZASSHI
103 (6) 607—611 (1983)

Scutellaria 属植物の成分研究 (第 2 報¹⁾) 黄芩の
フラボノイド成分について その 2²⁾

富森 毅,* 宮一諭起範, 井本吉隆, 木津治久, 田辺良久

北陸大学薬学部

Studies on the Constituents of *Scutellaria* Species. II.¹⁾ On the Flavonoid
Constituents of the Root of *Scutellaria baicalensis* GEORGI (2)²⁾

TSUYOSHI TOMIMORI,* YUKINORI MIYAICHI, YOSHITAKA IMOTO,
HARUHISA KIZU and YOSHIHISA TANABE

School of Pharmacy, Hokuriku University, Kanagawa-machi, Kanazawa, 920-11, Japan

(Received December 8, 1982)

From the root of *Scutellaria baicalensis* GEORGI, two new flavonoids; III and IV, were isolated, together with 5-hydroxy-7,8-dimethoxyflavone (I), norwogonin (II) and dihydrobaicalin (V). The structures of III and IV were established as 5,7,2'-trihydroxy-6-methoxyflavone and 5,2'-dihydroxy-6,7,8-trimethoxyflavone, respectively.

Keywords—*Scutellaria baicalensis*; Labiatae; flavone; 5,7,2'-trihydroxy-6-methoxyflavone; 5,2'-dihydroxy-6,7,8-trimethoxyflavone; 5-hydroxy-7,8-dimethoxyflavone; norwogonin; dihydrobaicalin

前報¹⁾において、著者らは黄芩 (コガネバナ *Scutellaria baicalensis* の根) のメタノールエキスをより数種のフラボノイドを単離、報告したが、今回さらに検索を行った結果、新たに5種のフラボノイドを追加単離することができた。このうちの3種は既知のフラボノイドであり、それぞれの同定を行うとともに、2種の新フラノイドについてはその構造を明らかにすることができたので併せ報告する。

実験の部に記載するように、黄芩のメタノールエキスのエーテル可溶部よりフラボン I—IV を、また水溶部のポリアミド吸着部よりフラボン配糖体 V を単離した。

I, 黄色針状晶, mp 175°C, $C_{17}H_{14}O_5$, は Mg-HCl 反応陽性, Gibbs 反応³⁾ 陰性で、赤外線吸収 (IR) スペクトルは水酸基, 共軛カルボニル基およびベンゼン環の存在を示す。プロトン核磁気共鳴 (¹H-NMR) スペクトルでは 7.58—8.13 ppm に 5 個の B 環プロトン, 7.02 ppm (1H, s) に 3 位のプロトン, 3.86 および 3.93 ppm (各 3H, 各 s) に 2 個のメトキシ基, 12.63 ppm (1H, s) に 5 位のキレート水酸基の存在を示すシグナルが認められる。これらの性状ならびに紫外線吸収 (UV) スペクトルにおける各種シフト試薬^{4a)} 添加時の挙動から, I は 5-hydroxy-7,8-dimethoxyflavone⁵⁾ と考えられ, また ¹³C 核磁気共鳴 (¹³C-NMR) スペクトルのデータもこれを支持している⁶⁾ ので, 標品との直接比較により同定した。なお本品は *Gnaphalium pellitum*⁵⁾ および *Scutellaria rivularis*⁷⁾ よりすでに単離, 報告されている。

II, 黄色針状晶, mp 252—253°C (dec.), $C_{15}H_{10}O_5$, は Mg-HCl 反応, SrCl₂ 反応,⁸⁾ コバルト試薬による沈殿反応⁹⁾ はいずれも陽性で, Gibbs 反応³⁾ は陰性を示す。IR スペクトルは水酸基, 共軛カルボニル基およびベンゼン環の存在を示し, UV スペクトルならびに各種シフト試薬^{4a)} 添加時のシフトパターンは 5,7,8-trihydroxyflavone のそれに一致し,^{4b)} ¹H- および ¹³C-NMR のデータもまたこの構造を支持している。⁶⁾ 本品はすでに norwogonin という名称で合成されており,¹⁰⁾ またその 7-O-glucuronide は *Scutellaria epilobifolia* より単離, 報告されている¹¹⁾ が, 標品の入手ができなかったので, II をジアゾメタンで部分メチル化し, 7,8-dimethyl ether, mp 175°C, とし, I との直接比較で同定した。以上の結果から II を norwogonin と同定した。

III, 黄色針状晶, mp 270—272°C, $C_{16}H_{12}O_6$, は Mg-HCl 反応, Gibbs 反応³⁾ とともに陽性で, IR スペクトルでは水酸基, 共軛カルボニル基およびベンゼン環の吸収が認められる。また質量スペクトル (MS) では m/z 118

に B 環に由来するフラグメント (-C≡CH) がみられる。本品の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは 3.78 ppm (3H, s) にメトキシル基, 13.02 ppm (1H, s) に 5 位の水酸基, 6.60 ppm (1H, s) および 7.07 ppm (1H, s) にそれぞれ孤立プロトン, 6.93—7.88 ppm に 4 個の B 環プロトンの存在を示すシグナルが認められる。これらの事実から, III は B 環に 1 個の水酸基, A 環に 2 個の水酸基 (このうち 1 個は 5 位) と 1 個のメトキシル基を有するフラボンと考えられる。 $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルにおいて, このメトキシル炭素のシグナルは 60.0 ppm に認められるが, このことはこのメトキシル基の両 *ortho* 位に置換基が存在することを示している。¹²⁾ また本品は SrCl_2 反応⁸⁾ ならびにコバルト試薬による沈殿反応⁹⁾ がいずれも陰性を示すことから *ortho*- および *para*-diphenol の存在は否定される。従って A 環の置換様式は 5,7-dihydroxy-6-methoxy または 5,7-dihydroxy-8-methoxy のいずれかと考えられる。この点については, UV および $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルを検討して決定した。すなわち, III の UV スペクトルは, AcONa 添加時 Band II に深色移動が認められない。このことは, A 環の置換様式として 5,7-dihydroxy-6-methoxy が妥当であることを示すものであり,¹³⁾ これはさらに $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルにおいて, A 環炭素のシグナルパターンが oroxylin-A (5,7-dihydroxy-6-methoxyflavone)¹⁴⁾ (黄芩より単離) のそれによく一致していることから支持される。また B 環の水酸基の結合位置については, $^1\text{H-}$ ならびに $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルのデータから 2' 位と判明した。^{6b)} すなわち 2' 位に水酸基を有する skullcapflavone I (5,2'-dihydroxy-7,8-dimethoxyflavone)¹⁵⁾ (黄芩より単離) と III を比較した場合, 両者の B 環プロトンのシグナルパターンはよく一致しており, また B 環炭素のシグナルパターンにおいても両者の間にほとんど差が認められなかった。以上の結果から, III の構造を 5,7,2'-trihydroxy-6-methoxy-flavone と結論した。本品は文献未記載のフラボノイドである。

IV, 黄色針状晶, mp 234—235°C, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_7$, は Mg-HCl 反応, Gibbs 反応³⁾ はともに陽性で, SrCl_2 反応⁸⁾ ならびにコバルト試薬による沈殿反応⁹⁾ はともに陰性を示す。IR スペクトルでは水酸基, 共軛カルボニル基およびベンゼン環に基づく吸収がみられ, MS においては, III の場合と同様, m/z 118 に B 環に由来するフラグメント

(-C≡CH) が認められる。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでは 3 個のメトキシル基 (3.84, 3.91 および 4.04 ppm), 5 位の水酸基 (12.56 ppm), 1 個の孤立プロトン (7.12 ppm, 3 位) および 4 個の B 環プロトン (6.96—7.87 ppm) の存在を示すシグナルが認められる。B 環の水酸基の結合位置は, III の場合と同様, $^1\text{H-}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルのデータから 2' 位と証明した。また A 環部については, 上記のごとく 5 位に水酸基の存在が認められるので, 3 個のメトキシル基はすべて A 環, すなわち 6, 7 および 8 位に存在すると推論される。この場合これら 3 個のメトキシル基は, いずれも両 *ortho* 位に置換基を有するものであるが, このことは $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルにおける各メトキシル炭素のケミカルシフト (60.6, 61.5 および 61.9 ppm) からも裏付けられる。¹²⁾ 以上の結果から, IV の構造を 5,2'-dihydroxy-6,7,8-trimethoxyflavone と結論した。本品は文献未記載のフラボノイドである。

V, 淡黄色針状晶, mp 155—156°C (dec.), $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$, は Mg-HCl 反応, Gibbs 反応³⁾ ともに陽性で, IR スペクトルでは水酸基, 共軛カルボニル基およびベンゼン環の吸収が認められる。本品を酸加水分解すると, dihydrobaicalein (5,6,7-trihydroxyflavanone) の性状^{4c), 11)} に一致するアグリコン, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$, mp 146°C, を与える。糖部は加水分解の結果ならびに V の $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルのデータからグルクロン酸と証明した。また, V をジアゾメタンで部分メチル化すると, モノメトキシモノメチルエステル体を与える。これを酸加水分解して得たアグリコン, mp 166°C, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$, は黄芩より単離した dihydrooroxylin A (5,7-dihydroxy-6-methoxyflavone)¹⁶⁾ に一致した。V の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでは, 11.73 ppm (1H, s) に 5 位のキレート水酸基に基づくシグナルが認められ, また SnCl_2 反応⁸⁾ およびコバルト試薬による沈殿反応⁹⁾ がいずれも陽性 (*ortho*-diphenol の存在) を示すことから, 糖は dihydrobaicalein の 7 位に結合していると考えられる。従って V は 5,6,7-trihydroxyflavanone 7-*O*-glucuronide (dihydrobaicalin) で示され, $^{13}\text{C-NMR}$ のデータもこれを支持している。⁶⁾ 本品はすでに *Scutellaria epilobifolia* より単離されており,¹¹⁾ 文献記載の性状 (融点,¹¹⁾ UV^{4d)} とよく一致しているが, 標品が入手できなかったため直接比較はしていない。

以上、黄芩から新たに5種のフラボノイドを追加、単離したが、本生薬のメタノールエキスにはなお多くの minor flavonoid が存在する。これらについては現在検討中である。

実験の部

融点は未補正、柳本微量融点測定装置で測定。UV スペクトルは日立自記分光光度計 323 型、IR スペクトルは日本分光 JASCO-IRA-2、NMR は日本電子 JEOL JNM-FX-100 を用い、すべて DMSO-*d*₆ 中で測定。ケミカルシフトは TMS を内部基準とした δ (ppm) 値で表示 (s : singlet, d : d : doublet, t : triplet, m : multiplet)。GLC は島津 GC-6 AM を使用。測定条件 : カラム : 5% silicone SE-30 (Chromosorb W, 60—80 mesh), 4 mm $\times$ 2 m ; carrier gas : H₂ 30 ml/min, He 30 ml/min, air 0.8 l/min ; column temp : 180°C (8 min) 後 4°C/min で昇温 ($\rightarrow$ 220°C)。TLC は Kieselgel G (Merck) を用い, CHCl₃-MeOH-H₂O-AcOH (100 : 6 : 0.6 : 0.3) (TLC-1), benzene-AcOEt-AcOH (25 : 15 : 0.1) (TLC-2), CHCl₃-MeOH-H₂O-HCO₂H (25 : 10 : 3 : 1) (TLC-3) で展開, dil. H₂SO₄ 噴霧, 加熱, 発色。

抽出および分離 市販の黄芩 5 kg を MeOH で還流抽出, エキスを得。本エキスを水と Et₂O で分配し, Et₂O 可溶部と水溶部に分画。Et₂O 可溶部は溶媒を留去し, 残渣につきシリカゲルカラムクロマト [展開溶媒 : (i) *n*-hexane-AcOEt-AcOH (100 : 14 : 0.1), (ii) CHCl₃-MeOH-H₂O-AcOH (100 : 1 : 0.2 : 0.1), (iii) pet. benzine-acetone (20 : 1)] を繰り返す, 精製し, I (25 mg), II (50 mg), III (25 mg), IV (20 mg) を得。水溶部はポリアミドカラムに通導, 水洗後 MeOH で溶出。MeOH 溶液を濃縮し, 析出する baicalin を除去。母液より溶媒を留去し, 残渣につきシリカゲルカラムクロマト [展開溶媒 : (i) CHCl₃-MeOH-H₂O (100 : 15 : 1.5), (ii) AcOEt-acetone-H₂O (10 : 5 : 1)] を繰り返す, 精製し, V (25 mg) を得。

I (5-Hydroxy-7,8-dimethoxyflavone) 黄色針状晶 (MeOH), mp 175°C. *Anal.* Calcd C₁₇H₁₄O₅ : C, 68.45; H, 4.73. Found : C, 68.30; H, 4.88. Mg-HCl 反応 (+), Gibbs 反応³⁾(-), SrCl₂ 反応⁸⁾(-), コバルト試薬による沈殿反応⁹⁾(-). *Rf* : 0.80 (TLC-1), 0.52 (TLC-2). UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm : 241 (sh), 277, 320 (sh), 350 ; $\lambda_{\max}^{\text{MeOH-AlCl}_3}$ nm : 220, 246 (sh), 285 (sh), 296, 333, 370 ; $\lambda_{\max}^{\text{MeOH-NaOAc}}$ nm : 280, 386. IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹ : 3450 (OH), 1660 (conjugated CO), 1580, 1610 (arom. C=C). ¹H-NMR : 3.86 (3H, s, -OCH₃), 3.93 (3H, s, -OCH₃), 7.02 (1H, s, C₈-H), 6.61 (1H, s, C₆-H), 8.03—8.13 (2H, m, C_{2',6'}-H), 7.58—7.65 (3H, m, C_{3',4',5'}-H), 12.63 (1H, s, C₅-OH). ¹³C-NMR : 163.5 (C₂), 105.1 (C₃), 182.5 (C₄), 149.0 (C₅), 96.2 (C₆), 158.8 (C₇), 128.7 (C₈), 156.9 (C₉), 102.2 (C₁₀), 130.9 (C_{1'}), 126.4 (C_{2',6'}), 129.4 (C_{3',5'}), 132.3 (C_{4'}), 56.5 (C₇-OCH₃), 61.1 (C₈-OCH₃). MS *m/z* : 298 (M⁺), 283 (M⁺-CH₃), 102 (C₈H₆). 本品は標品と混融, IR, UV にて一致。

II (Norwogonin) 黄色針状晶 (MeOH), mp 252—253°C (dec.). *Anal.* Calcd C₁₅H₁₀O₅ : C, 66.67; H, 3.73. Found : C, 66.32; H, 3.95. Mg-HCl 反応 (+), Gibbs 反応³⁾(-), SrCl₂ 反応⁸⁾(+) (green $\rightarrow$ brown), コバルト試薬による沈殿反応⁹⁾(+). *Rf* : 0.25 (TLC-1), 0.27 (TLC-2). UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm : 246, 285, 357 (sh); $\lambda_{\max}^{\text{MeOH-AlCl}_3}$ nm : 228, 249, 290 (sh), 319, 360 (sh); $\lambda_{\max}^{\text{MeOH-NaOAc}}$ nm : 240, 287 (sh), 304, 345 (sh); $\lambda_{\max}^{\text{MeOH-NaOAc-H}_3\text{BO}_3}$ nm : 292, 412 (sh). IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹ : 3250, 3000 (OH), 1640 (conjugated CO), 1600, 1580 (arom. C=C). ¹H-NMR : 6.95 (1H, s, C₃-H), 6.31 (1H, s, C₆-H), 8.13—8.23 (2H, m, C_{2',6'}-H), 7.57—7.64 (3H, m, C_{3',4',5'}-H), 12.28 (1H, s, C₅-OH). ¹³C-NMR : 163.2 (C₂), 104.7 (C₃), 182.4 (C₄), 145.8 (C₅), 98.9 (C₆), 153.9 (C₇ or C₉), 125.2 (C₈), 153.3 (C₉ or C₇), 103.7 (C₁₀), 131.1 (C_{1'}), 126.7 (C_{2',6'}), 129.2 (C_{3',5'}), 132.1 (C_{4'}). MS *m/z* : 270 (M⁺), 102 (C₈H₆). II の部分メチル化 : II の MeOH 溶液に CH₂N₂ の Et₂O 溶液を加え 4 h メチル化, 溶媒を留去し MeOH から再結晶, 黄色針状晶, mp 175°C. 本品は I と混融, IR, UV にて一致。

III (5,7,2'-Trihydroxy-6-methoxyflavone) 黄色針状晶 (MeOH), mp 270—272°C. *Anal.* Calcd C₁₆H₁₂O₆ : C, 64.00; H, 4.03. Found : C, 63.90; H, 4.19. *Rf* : 0.26 (TLC-1), 0.32 (TLC-2). Mg-HCl 反応 (+), Gibbs 反応³⁾(+), SrCl₂ 反応⁸⁾(-), コバルト試薬による沈殿反応⁹⁾(-). UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm : 249, 271, 339 ; $\lambda_{\max}^{\text{MeOH-AlCl}_3}$ nm : 256, 278 (sh), 286, 362 ; $\lambda_{\max}^{\text{MeOH-NaOAc}}$ nm : 268, 378. IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹ : 3500 (OH), 1650 (conjugated CO), 1610, 1570 (arom. C=C). ¹H-NMR : 3.78 (3H, s, -OCH₃), 7.07 (1H, s, C₃-H), 6.60 (1H, s, C₈-H), 7.88 (1H, dd, *J* = 8.3, 1.5 Hz, C₆-H), 6.93—7.11 (2H, m, C_{3',5'}-H), 7.33—7.50 (1H, m, C_{4'}-H), 13.02 (1H, s, C₅-OH). ¹³C-NMR : 161.5 (C₂), 108.6 (C₃), 182.5 (C₄), 152.8 (C_{5,9}), 131.4 (C₆), 157.7 (C₇), 94.3 (C₈), 104.2 (C₁₀), 117.4 (C_{1'}), 156.9 (C_{2'}), 117.2 (C_{3'}), 132.9 (C_{4'}), 119.5 (C_{5'}), 128.6 (C_{6'}), 60.0 (-OCH₃). MS *m/z* : 300 (M⁺), 285 (M⁺-CH₃), 118 (C₈H₆O).

IV (5,2'-Dihydroxy-6,7,8-trimethoxyflavone) 黄色針状晶 (MeOH), mp 234—235°C. *Anal.* Calcd C₁₈H₁₆O₇ : C, 62.79; H, 4.68. Found : C, 63.00; H, 4.71. Mg-HCl 反応 (+), Gibbs 反応³⁾(+), SrCl₂ 反応⁸⁾

(—), コバルト試薬による沈殿反応⁹⁾(—). *Rf*: 0.53 (TLC-1), 0.36 (TLC-2). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 277, 336; $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH-AlCl}_3}$ nm: 250 (sh), 285, 358; $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH-NaOAc}}$ nm: 276, 418. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3300, 3000 (OH), 1640 (conjugated CO), 1620, 1590 (arom. C=C). $^1\text{H-NMR}$: 3.84, 3.91, 4.04 (各 3H, 各 s, $-\text{OCH}_3 \times 3$), 7.12 (1H, s, $\text{C}_3\text{-H}$), 7.87 (1H, dd, $J=8.1, 1.7$ Hz, $\text{C}_6\text{'-H}$), 6.96—7.12 (2H, m, $\text{C}_3\text{'}, \text{C}_5\text{'-H}$), 7.36—7.51 (1H, m, $\text{C}_4\text{'-H}$), 12.56 (1H, s, $\text{C}_5\text{-OH}$). $^{13}\text{C-NMR}$: 162.1 (C_2), 108.9 (C_3), 183.0 (C_4), 145.6 (C_5), 135.9 (C_6), 152.8 (C_7), 132.9 (C_8), 148.6 (C_9), 106.3 (C_{10}), 117.3 ($\text{C}_{1\text{'}}$), 157.3 ($\text{C}_{2\text{'}}$), 117.3 ($\text{C}_{3\text{'}}$), 133.3 ($\text{C}_{4\text{'}}$), 119.7 ($\text{C}_{5\text{'}}$), 128.4 ($\text{C}_{6\text{'}}$), 60.6, 61.5, 61.9 ($\text{C}_{6,7,8}\text{-OCH}_3$). MS m/z : 344 (M^+), 118 ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}$).

V (Dihydrobaicalin) 淡黄色針状晶 (MeOH), mp 155—156°C (dec.). *Anal.* Calcd $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$: C, 56.25; H, 4.50. Found: C, 56.01; H, 4.82. Mg-HCl 反応 (+), Gibbs 反応³⁾(+), SrCl_2 反応³⁾(+), コバルト試薬による沈殿反応⁹⁾(+). *Rf*: 0.32 (TLC-3). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 242, 289, 363; $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH-AlCl}_3}$ nm: 240 (sh), 255 (sh), 318, 370; $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH-H}_2\text{BO}_3\text{-NaOAc}}$ nm: 253 (sh), 288, 380. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3450 (OH), 1740 (COOH), 1640 (conjugated CO), 1610, 1580 (arom. C=C). $^1\text{H-NMR}$: 5.54 (1H, dd, $J=12.0, 3.2$ Hz, $\text{C}_2\text{-H}$), 2.78 (1H, dd, $J=16.8, 3.2$ Hz, *cis* $\text{C}_3\text{-H}$), 3.21 (1H, dd, $J=16.8, 12.0$ Hz, *trans* $\text{C}_3\text{-H}$), 6.26 (1H, s, $\text{C}_8\text{-H}$), 5.01 (1H, anomeric H), 11.73 (1H, s, $\text{C}_5\text{-OH}$), 7.37—7.47 (5H, m, $\text{C}_{2\text{'-6\text{'}}}\text{-H}$). $^{13}\text{C-NMR}$: 78.7 (C_2), 42.6 (C_3), 197.7 (C_4), 149.6 (C_5), 128.0 (C_6), 154.5 (C_7), 93.9 (C_8), 153.6 (C_9), 103.6 (C_{10}), 138.8 ($\text{C}_{1\text{'}}$), 126.7 ($\text{C}_{2\text{'},6\text{'}}$), 128.6 ($\text{C}_{3\text{'},4\text{'},5\text{'}}$), 99.6 ($\text{C}_{1\text{'}}$), 72.8 ($\text{C}_{2\text{'}}$), 75.1 ($\text{C}_{3\text{'}}$ or $\text{C}_{5\text{'}}$), 71.2 ($\text{C}_{4\text{'}}$), 75.3 ($\text{C}_{5\text{'}}$ or $\text{C}_{3\text{'}}$), 169.3 ($\text{C}_{6\text{'}}$). MS m/z : 272 ($\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$), 104 (C_8H_8). 加水分解: V を 2N H_2SO_4 水溶液で加熱還流 (2 h). 析出する沈殿を MeOH から再結晶, 淡黄色針状晶, mp 146°C (dec.). *Anal.* Calcd $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$: C, 66.17; H, 4.44. Found: C, 65.98; H, 4.69. Mg-HCl 反応 (+). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 245 (sh), 290, 375 (sh); $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH-AlCl}_3}$ nm: 250 (sh), 330, 385 (sh); $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH-H}_2\text{BO}_3\text{-NaOAc}}$ nm: 250 (sh), 305, 370. 汙液は $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水溶液で中和, 沈殿除去, 濃縮乾固し, 常法により trimethylsilyl ether となし GLC に付す. t_R : 8'12'', 8'40'' (glucuronolactone) (main), 14'30'' (glucuronic acid) (trace). 部分メチル化: V の MeOH 溶液に CH_2N_2 の Et_2O 溶液を加え 3 h メチル化. 溶媒を留去し淡黄色粉末を得. $^1\text{H-NMR}$: 3.67, 3.64 (各 3H, 各 s, $\text{Ar-OCH}_3, -\text{COOCH}_3$), 11.95 (1H, s, $\text{C}_5\text{-OH}$). $^{13}\text{C-NMR}$: 78.7 (C_2), 42.0 (C_3), 197.5 (C_4), 154.7 (C_5), 130.4 (C_6), 157.8 (C_7), 94.3 (C_8), 158.1 (C_9), 103.5 (C_{10}), 138.6 ($\text{C}_{1\text{'}}$), 126.8 ($\text{C}_{2\text{'},6\text{'}}$), 128.7 ($\text{C}_{3\text{'-5\text{'}}$), 99.1 ($\text{C}_{1\text{'}}$), 72.8 ($\text{C}_{2\text{'}}$), 75.1 ($\text{C}_{3\text{'}}$ or $\text{C}_{5\text{'}}$), 71.3 ($\text{C}_{4\text{'}}$), 75.5 ($\text{C}_{5\text{'}}$ or $\text{C}_{3\text{'}}$), 169.3 ($\text{C}_{6\text{'}}$), 60.3 ($\text{C}_{6\text{'}}$), 60.3 ($\text{C}_6\text{-OCH}_3$), 51.9 ($-\text{COOCH}_3$). 部分メチル化物の加水分解: 上記メチル化物を 2N H_2SO_4 水溶液で加熱還流 (2 h). 析出する沈殿を MeOH から再結晶, 淡黄色針状晶, mp 166°C. 本品は黄芩より単離した dihydrooroxylin A¹⁶⁾ と混融, IR, UV, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ にて一致.

謝辞 本研究に当り, 標品を恵与された Universidad Javeriana の Dr.R.D. Torrenegra に感謝いたします. また元素分析および MS の測定を担当された五十嵐恵子, 平井豊子の両氏にも感謝いたします.

引用文献および注

- 1) 第1報: 富森 毅, 宮一論起範, 木津治久, 薬誌, **102**, 388 (1982) を本表題の第1報, その1とする.
- 2) 日本薬学会第102年会にて発表, 大阪, 1982年4月.
- 3) F.E. King, T.J. King, C. Manning, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 563.
- 4) a) T.J. Mabry, K.R. Markham, M.B. Thomas, "The Systematic Identification of Flavonoids," Springer-Verlag, New York, 1970, p. 35; b) *Idem, ibid.*, p. 79; c) *Idem, ibid.*, p. 213; d) *Idem, ibid.*, p. 214.
- 5) S.E. Rojas, R.D. Torrenegra, B. Angarita, *Phytochemistry*, **16**, 1618 (1977).
- 6) a) J.B. Stothers, "Carbon 13 NMR Spectroscopy," Academic Press, New York, 1972; B. Ternai, K.R. Markham, *Tetrahedron*, **32**, 565, 2607 (1976); H. Wagner, V.M. Chari, J. Sonnenbichler, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 1799; K.R. Markham, B. Ternai, R. Stanley, H. Geiger, T.J. Mabry, *Tetrahedron*, **34**, 1389 (1978); b) M. Iinuma, S. Matsuura, K. Kusuda, *Chem. Pharm. Bull.*, **28**, 708 (1980).
- 7) 周 正仁, 台湾薬学雑誌, **30**, 36 (1978).
- 8) 清水岑夫, 森田直賢, 薬誌, **88**, 1450 (1968).
- 9) 長谷川正男, "実験化学講座 22 巻, 天然有機化合物取扱法," 日本化学会編, 丸善, 東京, 1958, p. 291; K.R. Markham, *Tetrahedron*, **20**, 991 (1964).
- 10) S. Hattori, *Acta Phytochim.*, **5**, 219 (1931).
- 11) J.E. Watkin, Abstracts of Papers, Aspects Plant Phenolic Chem., Proc. Symp., 3rd., Toront, 1963, p. 39.

- 12) K.S. Dhami, J.B. Stothers, *Can. J. Chem.*, **44**, 2855 (1966); K. Panichpol, P.G. Waterman, *Phytochemistry*, **17**, 1363 (1978).
- 13) H.H. Lee, C.H. Tan, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 2743; L. Farkas, M. Nogradi, V. Sudarsanam, W. Herz, *J. Org. Chem.*, **31**, 3228 (1966); D.K. Bhardwaj, M.S. Bisht, C.K. Mehta, *Phytochemistry*, **19**, 2040 (1980).
- 14) 滝戸道夫, 相見光郎, 高橋周七, 山内 盛, 鳥居 弘, 土肥 栞, 薬誌, **95**, 108 (1975).
- 15) 滝戸道夫, 安川 憲, 松浦 信, 飯沼宗和, 薬誌, **99**, 443 (1979).
- 16) H. Sauer, R. Hänsel, *Planta Med.*, **15**, 443 (1967); 高木修造, 山木正枝, 井上けい子, 薬誌, **100**, 1220 (1980).