薬学雑誌
YAKUGAKU ZASSHI
104 (2) 142-146 (1984)

シダ類の化学とケモタキソノミー (第46報¹⁾) 2, 3 の 新フラボノイド配糖体について その1

村上孝夫,^{*,a} 佐武紀子,^a 平澤千秋,^a 池野芳子,^a
斎木保久,^b 陳 秋明^c

東京理科大学薬学部,^a 神戸学院大学薬学部,^b 清華大学化学系^c

Chemical and Chemotaxonomical Studies on Filices. XLVI.¹⁾ A Few New Flavonoidglycosides (1)

TAKAO MURAKAMI,^{*,a} TOSHIKO SATAKE,^a CHIAKI HIRASAWA,^a YOSHIKO IKENO,^a
YASUHISA SAIKI^b and CHIU-MING CHEN^c

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Science University of Tokyo,^a Funakawara-machi,
Shinjuku-ku, Tokyo, 162, Japan and Department of Pharmaceutical Sciences,
Kobe Gakuin University,^b Arise, Igawatani-machi, Nishi-ku, Kobe, 673,
Japan and Department of Chemistry, National Tsing Hua
University,^c Kuang Fu Road, Hsinchu, Taiwan, China

(Received July 22, 1983)

From the fronds of *Wagneriopteris formosa* LOEVE et LOEVE a new flavonol glycoside quercetin-3-*O*- β -D-alloside was isolated along with kaempferol-3-*O*- β -D-alloside. From the fronds of *Woodsia polystichoides* EATON a new flavonol acylglycoside kaempferol-3-*O*- α -L-(3'-*O*-acetyl) arabinofuranoside-7-*O*- α -L-rhamnopyranoside and its deacetyl glycoside were isolated. Their structures were determined by chemical and spectroscopic methods.

Keywords—*Wagneriopteris formosa*; *Woodsia polystichoides*; fern; chemotaxonomy; flavonol-alloside; flavonol acyl-diglycoside

田川²⁾ は Copeland³⁾ のオンダ科 (Aspidiaceae) は大きすぎて内容にまとまりがないとして、数科に分割する考えを示しており、秦 (Ching),⁴⁾ Pichi-Sermolli⁵⁾ らは、ほぼ同じ考えから 1. コウヤワラビ科 Onocleaceae 2. イワデンダ科 Woodsiaceae 3. オンダ科 (狭義) Dryopteridaceae 4. ツルキジノオ科 Lomariopsidaceae 5. メシダ科 Athyriaceae 6. ヒメシダ科 Thelypteridaceae の6科に分けている。Holttum⁶⁾ はこれらのうち (1) から (5) まではコバノイシカグマ科 (Dennstaedtiaceae) に入れ、ヒメシダ科だけを科として認めている。染色体数⁵⁾ からもヒメシダ科は別系統と考えられる。我々は成分によるシダ類の系統分類を目的として成分の検索を行っているが、ヒメシダ科についてはすでにタイヨウシダ *Glaphyopteridopsis erubescens* (WALL.) COPEL. (= *Lastrea erubescens* COPEL.) から常成分 (ほとんどすべてのシダ類に分布するクロフィル, カロチノイド, ステロール, ステロール配糖体, ステロール配糖体エステル, 脂肪酸類, 単糖など) 以外の成分として、2種類の flavan-4-ol の配糖体を分離し、その構造について報告した。¹⁾ 今回、同科のニッコウシダ *Wagneriopteris formosa* LOEVE et LOEVE の地上部の成分を検索し、常成分以外の成分として kaempferol および quercetin の 3-*O*- β -D-glucoside (astragalin と isoquercitrin) と 3-*O*- β -D-alloside を分離同定した。これらのうち kaempferol-3-*O*- β -D-alloside はヤマドリゼンマイ *Osmunda cinnamomea* L. var. *asiatica* FERNAND (= *O. asiatica* OHWI) から分離された *asiaticalin* である。⁷⁾ quercetin の 3-*O*- β -D-alloside は今回初めて分離されたもので、nikkoshidin (I) と命名する。またイワデンダ科についてはすでにフクロシダ *Protowoodsia manchuriensis* (HOOK.) CHING (= *Woodsia manchuriensis* HOOK.) から常成分以外の成分としてセスキテルペンの 6- β -hydroxyisodrimenin を分離し、その構造について報告した。⁸⁾ 今回、同科のイワデンダ *Woodsia polystichoides* EATON の成分を検索し、フラボノイド成分として isoquercitrin, kaempferol-3-*O*- α -L-arabinofuranoside-7-*O*- α -L-rhamnopyranoside (II) と新化合物 kaempferol-3-*O*- α -L-(3'-*O*-acetyl)arabinofuranoside-7-*O*- α -L-rhamnopyranoside (III) を分離した。II については

Iberis amara L. (アブラナ科)の花から分離された mp 224—226°C の黄色結晶に kaempferol-3-arabinoside-7-rhamnoside の構造が与えられているが,⁹⁾ 我々の分離したもの (mp 194—196°C) と融点も異なり, 文献にも ¹H-核磁気共鳴 (¹H-NMR) および ¹³C-核磁気共鳴 (¹³C-NMR) スペクトルデータの記載がなく, 直接比較も出来なかったもので, 同一物か否かが明らかでない. またイワデンダについては平岡¹⁰⁾がペーパークロマトグラフィー (PPC) と薄層クロマトグラフィー (TLC) で 9 種類の flavonoid 配糖体を分離し (各配糖体の物理恒数の記載はない), それぞれの加水分解物を PPC, TLC で同定するだけで構造式を与えているが, これらのうち isoquercitrin のみは我々も分離同定したが, 残り 8 種類の配糖体については存在を確認出来なかった. II, III の存在については言及されていない. 本報では I, II, III の構造について報告する.

Nikkoshidin (I) は mp 243—244°C, $[\alpha]_D^{25} + 35.5^\circ$ ($c=0.4$, pyridine) の黄色針状晶で, その紫外吸収スペクトル (UV) ($\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 258, 360) 各種試薬の添加による UV の極大吸収のシフト値,¹¹⁾ ¹H-NMR および酸加水分解物の検討から quercetin の D-alloside が予想された. また I の ¹³C-NMR と quercetin のそれを比較することにより, allose は 3 位に結合していることが支持される¹²⁾ (Table I を参照). また I の ¹H-NMR において糖の anomeric proton (δ , 5.64) のシグナルが $J=8$ Hz の doublet として観察されることから D-allose は β -配糖体結合していることが分かる. すなわち nikkoshidin は quercetin-3-O- β -D-alloside (I) である.

II は mp 194—196°C, $[\alpha]_D^{25} - 243.8^\circ$ ($c=1.21$, MeOH) の黄色針状晶で, ¹H-NMR, UV ($\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 268, 348), 各種試薬の添加による UV の極大吸収のシフト値, 特に MeONa の添加時の極大吸収が安定で数分後も変化が見られないこと,¹¹⁾ および酸加水分解により kaempferol, L-rhamnose, と L-arabinose が得られたこと等を考慮して kaempferol の 3,7-diglycoside が予想された. また 1% の H₂SO₄ による部分加水分解によって, mp 228—230°C, $[\alpha]_D^{25} - 150.4^\circ$ ($c=0.52$, MeOH) の黄色結晶を得たが, 本物質は各種スペクトル, 特に ¹³C-NMR により, kaempferol-7-O- α -L-rhamnopyranoside (IV)¹³⁾ であることがわかった. 一方, II の ¹³C-NMR を IV のそれと比較して arabinose が 3 位に結合することが明らかとなる¹²⁾ (Table I を参照). 更に quercetin-3-O- α -L-arabinofuranoside および arabinopyranoside の糖部の ¹³C-NMR¹²⁾ を比較することによって, II に kaempferol-3-O- α -L-arabinofuranoside-7-O- α -L-rhamnopyranoside の構造が与えられる.

III は mp 196—198°C, $[\alpha]_D^{25} - 295^\circ$ ($c=1.06$, MeOH) の黄色針状晶で, UV ($\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 267, 349), 各種試薬の添加による UV の極大吸収のシフト値,¹¹⁾ ¹H-NMR および酸加水分解により kaempferol, L-rhamnose と L-arabinose が得られたこと等を考慮して II と同じく kaempferol の 3,7-diglycoside と予想された. 赤外吸収スペクトル (IR) の 1730 cm⁻¹ の carbonyl の吸収, ¹H-NMR (Pyr.-d₆) の δ 2.10 の singlet (3H) のシグナルから アセチル基の存在が考えられる. III と II の ¹³C-NMR を比較すると III では arabinose の 3 位の炭素シグナル

TABLE I. Carbon-13 Chemical Shifts (DMSO-*d*₆) of I, II, III, IV and Quercetin (V)

	Aglycone moiety						Sugar moiety			
	I	V	II	III	IV		I	II	III	IV
2	156.0	146.7	155.8	155.9	147.4	1''	99.6	108.0	108.1	
3	133.6	135.7	133.6	133.5	136.0	2''	71.3	82.0	79.0	
4	177.2	175.7	177.7	177.5	175.9	3''	71.3	77.0	79.6	
5	161.0	160.6	160.7	160.7	160.3	4''	67.0	86.3	85.5	
6	98.5	98.2	99.2	99.3	98.8	5''	74.8	60.8	61.3	
7	164.1	163.8	161.5	161.6	161.3	6''	61.1			
8	93.4	93.3	94.5	94.5	94.2					
9	156.2	156.1	157.2	157.4	155.6	1'''		98.3	98.3	98.4
10	103.8	103.0	105.6	105.6	104.6	2'''		70.0	70.0	69.9
1'	121.0	121.9	120.5	120.3	121.5	3'''		70.0	70.2	70.3
2'	115.1	115.1	130.8	130.8	129.6	4'''		71.6	71.6	71.7
3'	144.5	145.0	115.4	115.2	115.4	5'''		69.7	69.7	69.9
4'	148.3	147.6	160.0	160.1	159.3	6'''		17.8	17.8	17.5
5'	116.1	115.5	115.4	115.2	115.4					
6'	121.4	120.0	130.8	130.8	129.6

Fig. 1

が II に比べて 2.6 ppm 低磁場シフトし, 2 位, 4 位の炭素シグナルがそれぞれ 3 ppm, 0.8 ppm 高磁場シフトしているほかは, 各炭素のシグナルのシフト値はよく一致しており, (Table I を参照) III は II の arabinose の 3 位の水酸基がアセチル化されたものと考えられる. III をピリジン, 無水酢酸でアセチル化すると heptaacetate (mp 103—104°C) が得られ, このものは II の octaacetate (mp 102—103°C) と一致する. すなわち III は kaempferol-3-O- α -L-(3''-O-acetyl)arabinofuranoside-7-O- α -L-rhamnopyranoside である.

実 験 の 部

本実験に使用した各種測定機器については, 前報¹⁴⁾を参照.

抽出・分離 1981 年長野県入笠山で採集したニッコウシダの乾燥地上部 950 g を MeOH で熱時抽出 (41×3, 18 時間) し, 抽出液を活性炭カラム (活性炭 95 g, i.d. 7 cm) に流し, 更に MeOH 7.1 l, CHCl₃-MeOH (7:3) 17.3 l, CHCl₃ 8.7 l で溶出した. CHCl₃-MeOH (7:3) 溶出部は CHCl₃, CHCl₃-MeOH (MeOH の割合を増やしてゆく), MeOH を展開溶媒として用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィー (シリカゲル 150 g, i.d. 7 cm) を行い, flavonoid 含有フラクションを集め, 更に展開溶媒 MeOH でポリアミドカラムクロマトグラフィー (ポリアミド 100 g, i.d. 4.2 cm) を行い黄色のフラクション A, B を得た. それぞれについて DCCC (CHCl₃-MeOH-H₂O=4:4:3) を行ってフラクション A から asiaticalin 100 mg と astragalin 30 mg を, フラクション B から nikkoshidin (I) 25 mg と isoquercitrin 40 mg を得た.

1980 年 7 月埼玉県三峯山で採集したイワデンダの乾燥地上部 1.2 kg を MeOH で熱時抽出 (41×3, 18 時間) し, 抽出液を活性炭カラム (活性炭 120 g, i.d. 7 cm) に流し, 更に MeOH 6 l, CHCl₃-MeOH (7:3) 7 l, CHCl₃ 2 l で溶出した. MeOH, CHCl₃-MeOH (7:3) 溶出部は合わせて, CHCl₃, CHCl₃-MeOH (MeOH の割合を増やしてゆく), MeOH を用いて, シリカゲルカラムクロマトグラフィー (シリカゲル 150 g, i.d. 7 cm) を行い, 黄色のフラクション A, B を得た. フラクション A は MeOH によるポリアミドカラムクロマトグラフィー (ポリアミド 30 g, i.d. 2.7 cm) をくりかえして III 80 mg を得た. フラクション B は更に MeOH によるポリアミドカラムクロマトグラフィー (ポリアミド 50 g, i.d. 3 cm) を行い, 黄色のフラクション C, D を得, フラクション C は CHCl₃-MeOH (7:1) によるシリカゲルカラムクロマトグラフィー (シリカゲル 40 g, i.d. 3 cm) を行い, II を含むフラクションと III を含むフラクションを得た. 後者からは 50 mg の III を得, 前者は更に DCCC (CHCl₃-MeOH-H₂O=4:4:3) を行って, II 2.13 g を得た. フラクション D は CHCl₃-MeOH (7:1) によるシリカゲルカラムクロマトグラフィー (シリカゲル 12 g, i.d. 2 cm) を行い, isoquercitrin 7.7 mg を得た.

Nikkoshidin (I) mp 243—244°C (MeOH-H₂O) の黄色針状晶, $[\alpha]_D^{25} +35.5^\circ$ ($c=0.4$, pyridine). Anal. Calcd C₂₁H₂₀O₁₂: C, 54.30; H, 4.34. Found: C, 54.01; H, 4.22. IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3370, 1660, 1615, 1560, 1510, 1370, 1310, 1205, 1060. UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 258 (4.34), 360 (4.24). $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}+\text{MeONa}}$ nm: 274, 414. $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3}$ nm: 277, 440. $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3+\text{HCl}}$ nm: 270, 403. $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}+\text{AcONa}}$ nm: 274, 393. $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}+\text{AcONa}+\text{H}_3\text{BO}_3}$ nm: 262, 378. ¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ : 3.00—4.00 (6H, m, sugar-H), 5.64 (1H, d, $J=8$ Hz, anomeric-H), 6.16 (1H, d, $J=2$ Hz, C₆-H), 6.39 (1H, d, $J=2$ Hz, C₈-H), 6.80 (1H, d, $J=8$ Hz, C₅'-H), 7.56 (1H, dd, $J=2, 8$ Hz, C₆'-H), 7.58 (1H, d, $J=2$ Hz, C₂'-H).

I の酸加水分解 I 10 mg を 10% HCl-MeOH-H₂O (1:1) 2 ml と 5 時間, 沸騰水浴上で加温. H₂O 10 ml を加えて, 酢酸エチルで抽出し, 水洗, 乾燥. 黄色針状晶 (EtOH-H₂O) mp >300°C. IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3300, 1660, 1615, 1565, 1520, 1320, 1170, 1015. Quercetin と IR の比較によって同定した. 水層は MeOH を留去後,

2% HCl 中で更に 3 時間加温。Ag₂CO₃ で中和後、濾過。濾液を蒸発乾固し、残渣を preparative-TLC (CHCl₃-MeOH 5:2) で精製し、D-allose を得た。[α]_D²⁰+10° (c=0.2, H₂O)。トリメチルシリル (TMS) 化糖は GLC で標品に一致した。t_R: 5.2, 5.6 (column temp., 185°C, WCOT, SE-30)。

Asiaticalin mp 233—234°C (MeOH), (文献値⁷⁾ 182—184°C) の黄色針状晶。[α]_D²⁰+15° (c=0.7, pyridine)。UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ε): 266 (4.35), 353 (4.26)。IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3360, 3100, 1660, 1610, 1590, 1515, 1470, 1370, 1185, 1065, 820。¹H-NMR (DMSO-d₆) δ: 3.21—3.90 (6H, m, sugar-H), 5.66 (1H, d, J=8 Hz, anomeric-H), 6.20 (1H, d, J=2 Hz, C₆-H), 6.42 (1H, d, J=2 Hz, C₈-H), 6.86 (2H, d, J=8 Hz, C_{3'}-H, C_{5'}-H), 8.04 (2H, d, J=8 Hz, C_{2'}-H, C_{6'}-H)。酸加水分解によって, kaempferol と D-allose を得た。各種スペクトルの比較により asiaticalin と同定した。

Astragalin mp 223—224°C (MeOH) の黄色針状晶。[α]_D²⁰+18° (c=0.5, MeOH)。UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ε): 267 (4.41), 353 (4.31)。IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3300, 1660, 1610, 1505, 1365, 1185, 1070, 1015, 820。¹H-NMR (60 MHz, Pyr.-d₅) δ: 4.00—4.45 (6H, m, sugar-H), 6.20 (1H, d, J=8 Hz, anomeric-H), 6.68 (2H, br s, C₆-H, C₈-H), 7.18 (溶媒と重なる, d, J=8 Hz, C_{3'}-H, C_{5'}-H), 8.40 (2H, d, J=8 Hz, C_{2'}-H, C_{6'}-H)。酸加水分解で kaempferol と D-glucose を与えた。混融, 各種スペクトルの比較によって astragalin と同定した。

Isoquercitrin mp 233—234°C (MeOH-H₂O) の黄色針状晶。[α]_D²⁰-6.5° (c=0.93, MeOH)。UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ε): 258 (4.26), 359 (4.21)。IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3300, 1660, 1610, 1500, 1460, 1370, 1310, 1210, 1060, 1020, 760。¹H-NMR (DMSO-d₆) δ: 2.92—3.92 (6H, m, sugar-H), 5.44 (1H, d, J=7 Hz, anomeric-H), 6.17 (1H, d, J=2 Hz, C₆-H), 6.38 (1H, d, J=2 Hz, C₈-H), 6.81 (1H, d, J=9 Hz, C_{3'}-H), 7.40—7.60 (2H, m, C_{2'}-H, C_{6'}-H)。酸加水分解で quercetin と D-glucose を得た。混融, 各種スペクトルの比較によって, isoquercitrin と同定した。

Kaempferol-3-O-α-L-arabinofuranoside-7-O-α-L-rhamnopyranoside (II) mp 194—196°C (MeOH-H₂O) の黄色針状晶。[α]_D²⁰-190° (c=1.39, pyridine)。Anal. Calcd C₂₆H₂₈O₁₄: C, 55.30; H, 5.00。Found: C, 55.46, H, 5.02。UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ε): 268 (4.45), 348 (4.36), λ_{max}^{MeOH+MeONa} nm: 272, 393, λ_{max}^{MeOH+AlCl₃} nm: 276, 402, λ_{max}^{MeOH+AlCl₃+HCl} nm: 277, 400, λ_{max}^{MeOH+AcONa} nm: 268, 396, λ_{max}^{MeOH+AcONa+H₃BO₃} nm: 267, 353。IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3350, 1665, 1605, 1560, 1500, 1450, 1380, 1350, 1185, 980, 890, 840, 810。¹H-NMR (Pyr.-d₅) δ: 1.65 (3H, d, J=5 Hz, deoxyhexose-CH₃), 3.92—5.28 (9H, m, sugar-H), 6.22 (1H, br s, anomeric-H), 6.50 (1H, br s, anomeric-H), 6.74 (1H, d, J=2 Hz, C₆-H), 6.93 (1H, d, J=2 Hz, C₈-H), 7.29 (2H, d, J=9 Hz, C_{3'}-H, C_{5'}-H), 8.35 (2H, d, J=9 Hz, C_{2'}-H, C_{6'}-H)。¹H-NMR (DMSO-d₆) δ: 1.16 (3H, d, J=5 Hz, deoxyhexose-CH₃), 3.00—4.00 (9H, m, sugar-H), 5.56 (1H, br s, anomeric-H), 5.64 (1H, br s, anomeric-H), 6.43 (1H, d, J=2 Hz, C₆-H), 6.81 (1H, d, J=2 Hz, C₈-H), 6.90 (2H, d, J=9 Hz, C_{3'}-H, C_{5'}-H), 8.05 (2H, d, J=9 Hz, C_{2'}-H, C_{6'}-H)。

II の酸加水分解 II 100 mg を 10 ml の 7% HCl 中で加熱加水分解し, kaempferol (mp 267—268°C (MeOH-H₂O) の黄色針状晶), L-arabinose, L-rhamnose を得た。L-arabinose: [α]_D²⁰+25.1° (c=0.92, H₂O); L-rhamnose: [α]_D²⁰+6.3° (c=3.5, H₂O)。それぞれの TMS 化糖は GLC で標品と一致した。(L-arabinose t_R: 5.0, 5.6, 6.6 min; L-rhamnose t_R: 6.0, 7.8 min; column temp. 160°C, WCOT, SE-30)。

II の部分加水分解 II 400 mg を 10 ml の 1% H₂SO₄ 中 10 分間加熱。冷後析出する黄色ゼリー状物質を濾取, 水洗, 乾燥後, シリカゲル, CHCl₃-MeOH (15:1) カラムクロマトグラフィーを行い少量の kaempferol と kaempferol-7-O-L-rhamnoside を得た。

Kaempferol-7-O-α-L-rhamnopyranoside (IV) mp 228—230°C (MeOH-H₂O) の黄色針状晶。[α]_D²⁰-150.4° (c=0.52, MeOH)。UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ε): 267 (4.31), 370 (4.19), λ_{max}^{MeOH+MeONa} nm: 269, 440, λ_{max}^{MeOH+AlCl₃} nm: 269, 425, λ_{max}^{MeOH+AlCl₃+HCl} nm: 268, 425, λ_{max}^{MeOH+AcONa} nm: 262, 408, λ_{max}^{MeOH+AcONa+H₃BO₃} nm: 265, 370。IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3330, 1655, 1610, 1590, 1550, 1500, 1270, 1185, 1030, 975, 835, 805。¹H-NMR (60 MHz, Pyr.-d₅) δ: 1.51 (3H, d, J=5 Hz, deoxyhexose-CH₃), 4.10—4.75 (4H, m, sugar-H), 6.22 (1H, br s, anomeric-H), 6.80 (1H, d, J=2 Hz, C₆-H), 7.02 (1H, d, J=2 Hz, C₈-H), 7.48 (2H, d, J=9 Hz, C_{3'}-H, C_{5'}-H), 8.50 (2H, d, J=9 Hz, C_{2'}-H, C_{6'}-H)。酸加水分解により kaempferol と L-rhamnose を得た。

II の Octaacetate II 20 mg を pyridine と無水酢酸でアセチル化。mp 102—103°C (MeOH) 無色針状晶。IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 1750, 1640, 1515, 1450, 1380, 1230, 1180, 1125, 970。

Kaempferol-3-O-α-L-(3''-O-acetyl)-arabinofuranoside-7-O-α-L-rhamnopyranoside (III) mp 196—198°C (MeOH-H₂O) の黄色針状晶。[α]_D²⁰-295° (c=1.06, MeOH)。Anal. Calcd C₂₈H₃₀O₁₅: C, 55.43; H, 4.99。Found: C, 55.63; H, 4.92。UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ε): 267 (4.47), 349 (4.38), λ_{max}^{MeOH+MeONa} nm: 272, 390,

$\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3}$ nm: 275, 400, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3+\text{HCl}}$ nm: 277, 400, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{AcONa}}$ nm: 268, 392, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{AcONa}+\text{H}_3\text{BO}_3}$ nm: 267, 352. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3350, 1730, 1660, 1600, 1510, 1490, 1210, 1180, 965, 835, 805. $^1\text{H-NMR}$ (Pyr.- d_6) δ : 1.65 (3H, d, $J=5$ Hz, deoxyhexose- CH_3), 2.10 (3H, s, OCOCH_3), 4.00–5.16 (8H, m, sugar-H), 5.62 (1H, d, $J=3$ Hz, CH-OCOCH_3), 6.21 (1H, br s, anomeric-H), 6.53 (1H, br s, anomeric-H), 6.73 (1H, d, $J=2$ Hz, $\text{C}_6\text{-H}$), 6.92 (1H, d, $J=2$ Hz, $\text{C}_8\text{-H}$), 7.30 (2H, d, $J=9$ Hz, $\text{C}_3'\text{-H}$, $\text{C}_5'\text{-H}$), 8.24 (2H, d, $J=9$ Hz, $\text{C}_2'\text{-H}$, $\text{C}_6'\text{-H}$).

III の酸加水分解 III 100 mg を 10 ml の 7% HCl で加熱加水分解を行って, kaempferol, L-arabinose, L-rhamnose を得た.

III の Heptaacetate mp 103–104°C (MeOH) の無色針状晶. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1750, 1640, 1515, 1450, 1380, 1230, 1180, 970. 本品は II の octaacetate と一致した.

引用文献および注

- 1) N. Tanaka, T. Sada, T. Murakami, Y. Saiki, C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.*, **32**, 490 (1984).
- 2) M. Tagawa, "Coloured Illustrations of the Japanese Pteridophyta," Hoikusha, Osaka, 1959, p. 90.
- 3) E. B. Copeland, "Genera Filicum," Chronica Botanica Company, Waltham, Mass., 1947, p. 100.
- 4) R. C. Ching, *Acta Phytotax. Sinica*, **16**, 1 (1978).
- 5) A. Löve, D. Löve, R. E. G. Pichi Sermolli, "Cytotaxonomic Atlas of the Pteridophyta," C. Cramer, 1977.
- 6) R. E. Holttum, *Biol. Rev.*, **24**, 267 (1949); *idem*, "A Revised Flora of Malaya," Government Printer, Singapore, 1954, p. 236.
- 7) T. Okuyama, K. Hosoyama, Y. Hiraga, G. Kuroono, T. Takemoto, *Chem. Pharm. Bull.*, **26**, 3071 (1978).
- 8) N. Tanaka, T. Kimura, T. Murakami, Y. Saiki, C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.*, **28**, 2185 (1980).
- 9) Z. Kowalewski, K. Wierzbicka, *Planta Medica*, **20**, 328 (1971).
- 10) A. Hiraoka, *Biochem. Systematics Ecology*, **6**, 171 (1978).
- 11) T. J. Mabry, K. R. Markham, M. B. Thomas, "The Systematic Identification of Flavonoids," Springer-Verlag, New York, 1970.
- 12) K. R. Markham, B. Ternai, R. Stanley, H. Geiger, T. J. Mabry, *Tetrahedron*, **34**, 1389 (1978).
- 13) S. Asen, S. L. Emsweller, *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.*, **81**, 530 (1962).
- 14) N. Tanaka, T. Murakami, Y. Saiki, C.-M. Chen, L. D. Gomez P, *Chem. Pharm. Bull.*, **29**, 3455 (1981).