Scutellaria 属植物の成分研究 (第3報¹⁾) 黄芩のフラボノイド成分について その3²⁾

富森 毅,* 宮一論起範, 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. III.¹⁾ On the Flavonoid
Constituents of the Root of *Scutellaria baicalensis* GEORGI (3)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, 1983)

From the root of *Scutellaria baicalensis* GEORGI, three new flavonoids, II, III and IV, were isolated, together with 5,7,2'-trihydroxyflavone (I) and baicalein-7-O- β -D-glucopyranoside (V). The structures of II, III and IV were established as 5,7,2'-trihydroxy-8,6'-dimethoxyflavone, 5,7,2',5'-tetrahydroxy-8,6'-dimethoxyflavone and 5,2',5'-trihydroxy-6,7,8-trimethoxyflavone, respectively.

Keywords—*Scutellaria baicalensis*; Labiatae; flavone; 5,7,2'-trihydroxy-8,6'-dimethoxyflavone; 5,7,2',5'-tetrahydroxy-8,6'-dimethoxyflavone; 5,2',5'-trihydroxy-6,7,8-trimethoxyflavone; 5,7,2'-trihydroxyflavone; baicalein-7-O- β -D-glucopyranoside

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2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、3種の新フラボ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の吸着部よりフラボン配糖体 V を単離した。

I, 淡黄色板状晶, mp 284°C, C₁₅H₁₀O₆, は Mg-HCl 反応, Gibbs 反応³⁾ ともに陽性で、赤外線吸収 (IR) スペクトルは水酸基, 共役カルボニル基およびベンゼン環の存在を示す。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 ( ) がみられる。本品のプロトン核磁気共鳴 (¹H-NMR) スペクトルは 12.90 ppm (1H, s) に5位のキレート水酸基, 7.06 ppm (1H, s) に3位のプロトン, 6.22 ppm (1H, d) および 6.49 ppm (1H, d) に *meta* カップリング ($J=1.7$ Hz) を有する1対のプロトン, 6.93—7.87 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、I はB環に1個、A環に2個の水酸基を有するフラボンと考えられる。B環の水酸基の結合位置は¹H-NMR スペクトルの解析から2'位と推定され、これは¹³C核磁気共鳴 (¹³C-NMR) スペクトルのデータからも支持された。すなわちIと同じB環部を有する5,7,2'-trihydroxy-6-methoxyflavone¹⁾ とIを比較した場合、両者のB環プロトンおよびB環炭素のシグナルパターンはいずれもよく一致している。またA環部の置換様式は、上記¹H-NMR スペクトルのデータから5,7-dihydroxyと考えられ、これは紫外線吸収 (UV) スペクトルにおけるシフト試薬 (NaOAc, AlCl₃) 添加時の挙動⁴⁾ からも支持されるとともに、¹³C-NMR スペクトルにおいて、A環炭素のシグナルパターンが apigenin のそれ^{5a)} によく一致していることから裏付けられた。以上の結果からIを5,7,2'-trihydroxyflavoneと同定した。本品はすでに合成されている⁶⁾ が、標品が入手できなかったため直接比較はしていない。また本品は薄層クロマトグラフィーによって *Scutellaria sevanensis*, *S. sedelmeyerae* および *S. tournefortii* に存在することが推定されている。⁷⁾

II, 淡黄色針状晶, mp 266°C, $C_{17}H_{14}O_7$, は Mg-HCl 反応, Gibbs 反応⁸⁾ともに陽性で, IR スペクトルでは水酸基, 共役カルボニル基およびベンゼン環の吸収がみられる. MS においては m/z 148 に B 環に由来するフラグメント ( ) が認められる. また UV スペクトルにおける各種シフト試薬添加時のシフトパターン (実験の部参照) から, II に 5,7-dihydroxy 部分が存在することが推定される.⁴⁾ ¹H-NMR スペクトルでは 6.63–7.34 ppm に隣接した 3 個の B 環プロトン, 6.38 ppm (1H, s) に 3 位のプロトン, 12.61 ppm (1H, s) に 5 位の水酸基, 6.32 ppm (1H, s) に 1 個の孤立プロトン, 3.78 および 3.79 ppm (各 3H, 各 s) に 2 個のメトキシ基の存在を示すシグナルが認められる. またこの 2 個のメトキシ基のうちの 1 個は, ¹³C-NMR スペクトルにおいて, メトキシ炭素のシグナルが 61.0 ppm と低磁場に認められる (他は 56.0 ppm). このことはこのメトキシ基の両 *ortho* 位に置換基が存在するものを示すものである.⁸⁾ これらの事実から, II は B 環に水酸基とメトキシ基各 1 個を有するフラボンで, A 環の置換様式は 5,7-dihydroxy-8-methoxy あるいは 5,7-dihydroxy-6-methoxy のいずれかに限定される. まず A 環部については, UV および ¹³C-NMR スペクトルを検討して決定した. すなわち, 5,7-dihydroxy タイプのフラボンは 7 位に水酸基を有するにもかかわらず, その 6 位にメトキシ基が導入された場合, UV スペクトルにおいて NaOAc 添加時 Band II に深色移動がみられないことが知られている.⁹⁾ しかし II はこの条件下 9 nm の UV シフトを示す. このことは A 環の置換様式として 5,7-dihydroxy-8-methoxy が妥当であることを示すものであり,¹⁾ これはさらに ¹³C-NMR スペクトルにおいて, A 環炭素のシグナルパターンが wogonin (5,7-dihydroxy-8-methoxyflavone)¹⁰⁾ (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 環部の置換様式は, ¹H ならびに ¹³C-NMR のデータから 2'-hydroxy-6'-methoxy と判明した. すなわち II をこれと同じ B 環構造を有する Skullcapflavone II (5,2'-dihydroxy-6,7,8,6'-tetramethoxyflavone)¹¹⁾ (黄芩より単離) と比較した場合, 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 II の構造を 5,7,2'-trihydroxy-8,6'-dimethoxyflavone と結論した. 本品は文献未記載のフラボノイドである.

III, 黄色板状晶, mp 255°C, $C_{17}H_{14}O_8$, は Mg-HCl 反応陽性で, IR スペクトルでは水酸基, 共役カルボニル基およびベンゼン環に基づく吸収を示す. MS では m/z 164 に B 環に由来するフラグメント ( ) がみられる. ¹H-NMR スペクトルでは 12.58 ppm (1H, s) に 5 位の水酸基, 3.74 ppm および 3.77 ppm (各 3H, 各 s) に 2 個のメトキシ基, 6.31 ppm (1H, s, 6 位) および 6.35 ppm (1H, s, 3 位) に 2 個の孤立プロトン, 6.60 ppm (1H, d) および 6.93 ppm (1H, d) に *ortho* カップリング ($J=8.8$ Hz) を有する 1 対のプロトンに基づく各シグナルが認められる. また III の 2 個のメトキシ基が, いずれも両 *ortho* 位に置換基を持っていることは, II の場合と同様 ¹³C-NMR スペクトルにおける両メトキシ炭素のケミカルシフト (60.0, 61.0 ppm) から明らかである.⁸⁾ A 環部の置換様式が II と同じく 5,7-dihydroxy-8-methoxy であることは, II の場合と同様 UV, ¹H および ¹³C-NMR スペクトルのデータから証明した. 次に本品の B 環部には水酸基 2 個と両 *ortho* 位が置換されているメトキシ基 1 個が存在し, 残りの 2 個の水素は隣接していることから, その置換様式は次の 3 つに限定される. (a) 3',4'-Dihydroxy-2'-methoxy, (b) 2',4'-dihydroxy-3'-methoxy, (c) 2',5'-dihydroxy-6'-methoxy. しかし本品は Gibbs 反応⁸⁾陰性を示すことから a および b は除外される. さらに UV スペクトルにおいて, borate induced shift⁴⁾ が認められないことも a を否定している. また本品はコバルト試薬による沈殿反応¹²⁾陽性を示すが, これは *para*-diphenol の存在に基づくものと考えられる. 以上の知見から B 環の置換様式は 2',5'-dihydroxy-6'-methoxy と推論され, ¹³C-NMR スペクトルのデータもこれで妥当と考えられる.⁵⁾ これらの結果から, III の構造を 5,7,2',5'-tetrahydroxy-8,6'-dimethoxyflavone と結論した. 本品は文献未記載のフラボノイドである.

IV, 淡黄色針状晶, mp 268°C (dec.), $C_{18}H_{16}O_8$, は Mg-HCl 反応陽性, IR スペクトルでは水酸基, 共役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 m/z 134 に B 環に由来するフラグメント ( ) が認められる. ¹H-NMR スペクトルでは 3 個のメトキシ基 (3.82, 3.92 および 4.03 ppm), 5 位の水酸基 (12.70 ppm), 1 個の孤立プロトン (7.19 ppm, 3 位) および 3 個の B 環プロトン (6.90 ppm, 2H, br s および 7.33 ppm, 1H, br s) の存在を示すシグナルが認められる. また ¹³C-NMR スペクトルは, これら

3 個のメトキシル基がいずれも両 *ortho* 位に置換基を有するものであることを示している。⁸⁾ これらの事実から、IV は B 環に 2 個の水酸基を有するフラボンで、A 環部の置換様式は 5-hydroxy-6,7,8-trimethoxy と推論される。このことはさらに A 環炭素のシグナルパターンが skullcapflavone II (5,2'-dihydroxy-6,7,8,6'-tetramethoxyflavone)¹¹⁾ (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。B 環部の 2 個の水酸基の結合位置については、Gibbs 反応³⁾ならびに SrCl₂ 反応¹³⁾陰性で、コバルト試薬による沈殿反応¹²⁾陽性を示すことから *para*-diphenol 部分が存在すると考えられる。したがって B 環部の置換様式は 2',5'-dihydroxy と推論され、¹H および ¹³C-NMR スペクトルのデータもこれで妥当と考えられる。⁵⁾ 以上の結果から IV の構造を 5,2',5'-trihydroxy-6,7,8-trimethoxyflavone と結論した。本品は文献記載のフラボノイドである。

V, 淡黄色針状晶, mp 208°C (dec.), C₂₁H₂₀O₁₀, は Mg-HCl 反応陽性で、酸加水分解によりアグリコンとして baicalein (5,6,7-trihydroxyflavone)¹⁴⁾ を与える。糖部は加水分解の結果ならびに V の ¹H および ¹³C-NMR スペクトルのデータから β-D-glucopyranose と証明した。^{5a)} 糖の結合位置は、¹H-NMR スペクトルにおいて 5 位の水酸基 (12.59 ppm) がみられることと、SrCl₂ 反応¹³⁾陽性を示すことから 7 位と考えられる。これはまた V と baicalin (baicalein-7-O-glucuronide)¹⁴⁾ の ¹³C-NMR スペクトルを比較した場合、両者のアグリコン部のシグナルパターンがよく一致していることから支持される。以上の結果から V を baicalein-7-O-β-D-glucopyranoside と同定した。本品はすでに合成されており、¹⁵⁾ また *Oroxylum indicum* から単離されているが、¹⁶⁾ 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単離したが、本生薬のメタノールエキスにはなおいくつかの 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、DMSO-*d*₆ 中で測定。ケミカルシフトは TMS を内部基準とし δ (ppm) で表示 (s: singlet, d: doublet, m: multiplet, br: broad)。GLC は島津 GC-6AM を使用。測定条件: カラム: 5% silicone SE-30 (Chromosorb W, 60—80 mesh), 4 mm×2 m; carrier gas: H₂ 30 ml/min, He 30 ml/min, air 0.8 l/min; column temp.: 150°C (20 min), 後 5°C/min で昇温 (→220°C)。TLC は Kieselgel G (Merck) を用い、CHCl₃-MeOH-H₂O-AcOH (100:15:1.5:0.7) (TLC-1), benzene-AcOEt-AcOH (25:15:0.1) (TLC-2), CHCl₃-MeOH-H₂O-HCO₂H (25:10:3:1) (TLC-3), AcOEt-acetone-H₂O (10:9:3) (TLC-4) 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) CHCl₃-MeOH-H₂O-AcOH (100:2:0.05:0.05), ii) benzene-AcOEt-AcOH (100:5:0.01)] およびポリアミドカラムクロマト [展開溶媒: MeOH-H₂O (1:1)] を繰り返し, 精製し, I (30 mg), II (45 mg), III (85 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)] を繰り返し, V (250 mg) を得。

I (5,7,2'-Trihydroxyflavone) 淡黄色板状晶 (MeOH), mp 284°C (lit., mp 283—285°C,^{6a)} mp 281°C^{6b)}. Anal. Calcd C₁₅H₁₀O₅: C, 66.67; H, 3.73. Found: C, 66.56; H, 3.81. Mg-HCl 反応 (+), Gibbs 反応³⁾ (+), コバルト試薬による沈殿反応¹²⁾ (-). Rf: 0.43 (TLC-1), 0.32 (TLC-2). UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ε): 268 (4.33), 342 (4.04); λ_{max}^{MeOH-AlCl₃} nm (log ε): 254 (4.06), 277 (4.34), 287 sh (4.30), 356 (4.12), 390 sh (4.06); λ_{max}^{MeOH-NaOAc} nm (log ε): 274 (4.39), 325 sh (3.77), 380 (3.95). IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3350 (OH), 1650 (conjugated CO), 1610, 1580 (arom. C=C). ¹H-NMR: 6.22 (1H, d, J=1.7 Hz, C₆-H), 6.49 (1H, d, J=1.7 Hz, C₈-H), 6.93—7.49 (3H, m, C_{3',4',5'}-H), 7.06 (1H, s, C₃-H), 7.87 (1H, dd, J=7.9 Hz, 1.5 Hz, C_{6'}-H), 12.90 (1H, s, C₅-OH). ¹³C-NMR: 161.6 (C₂), 109.2 (C₃), 182.1 (C₄), 161.6 (C₅), 98.8 (C₆), 164.5 (C₇), 94.0 (C₈), 157.7 (C₉), 103.9 (C₁₀), 117.4 (C_{1'}), 156.8 (C_{2'}), 117.1 (C_{3'}), 132.9 (C_{4'}), 119.6 (C_{5'}), 128.7 (C_{6'}). MS m/z: 270 (M⁺), 118 (C₈H₆O).

II (5,7,2'-Trihydroxy-8,6'-dimethoxyflavone) 淡黄色針状晶 (MeOH), mp 266°C. Anal. Calcd C₁₇H₁₄O₇: C, 61.82; H, 4.27. Found: C, 61.88; H, 4.35. Mg-HCl 反応 (+), Gibbs 反応³⁾ (+), コバルト試薬による沈殿反応¹²⁾ (-), SrCl₂ 反応¹³⁾ (-). Rf: 0.48 (TLC-1), 0.33 (TLC-2). UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ε): 267 (4.69), 350 (4.39);

$\lambda_{\max}^{\text{MeOH}-\text{AlCl}_3}$ nm (log ϵ): 277 (4.68), 298 sh (4.51), 327 (4.42); $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}-\text{NaOAc}}$ nm (log ϵ): 276 (4.75), 362 (4.34); $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{NaOAc}}$ nm (log ϵ): 270 (4.66), 355 (4.29). IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3500, 3250 (OH), 1650, 1630 (conjugated CO), 1610, 1570 (arom. C=C). $^1\text{H-NMR}$: 3.78, 3.79 (各 3H, 各 s, $-\text{OCH}_3 \times 2$), 6.32 (1H, s, $\text{C}_6\text{-H}$), 6.38 (1H, s, $\text{C}_8\text{-H}$), 6.63 (1H, d, $J=7.8$ Hz, $\text{C}_3'\text{-H}$), 6.67 (1H, d, $J=8.3$ Hz, $\text{C}_5'\text{-H}$), 7.34 (1H, dd, $J=7.8$ Hz, 8.3 Hz, $\text{C}_4'\text{-H}$), 12.61 (1H, s, $\text{C}_5\text{-OH}$). $^{13}\text{C-NMR}$: 161.9 (C_2), 112.2 (C_8), 182.1 (C_4), 156.5 (C_5), 99.2 (C_6), 157.3 (C_7), 127.8 (C_8), 150.8 (C_9), 103.9 (C_{10}), 109.3 ($\text{C}_{1'}$), 156.9 (C_2'), 109.0 (C_3'), 132.6 (C_4'), 102.4 (C_5'), 158.6 (C_6'), 56.0 ($\text{C}_6'\text{-OCH}_3$), 61.0 ($\text{C}_8\text{-OCH}_3$). MS m/z : 330 (M^+), 315 (M^+-CH_3), 148 ($\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$).

III (5,7,2',5'-Tetrahydroxy-8,6'-dimethoxyflavone) 黄色板状晶 (MeOH), mp 255°C. Anal. Calcd $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_8$: C, 58.96; H, 4.08. Found: C, 58.77; H, 4.13. Mg-HCl 反応 (+), Gibbs 反応³⁾ (-), コバルト試薬による沈殿反応¹²⁾ (+). Rf: 0.30 (TLC-1), 0.24 (TLC-2). UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 273 (4.42), 343 (4.17); $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}-\text{AlCl}_3}$ nm (log ϵ): 278 (4.49), 326 (4.22), 378 (4.22); $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}-\text{AlCl}_3-\text{HCl}}$ nm (log ϵ): 277 (4.46), 320 (4.20), 370 (4.20); $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}-\text{NaOAc}}$ nm (log ϵ): 278 (4.44), 364 (4.19); $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{NaOAc}}$ nm (log ϵ): 268 (4.42), 347 (4.15). IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3250 (OH), 1650 (conjugated CO), 1610, 1580 (arom. C=C). $^1\text{H-NMR}$: 3.74, 3.77 (各 3H, 各 s, $-\text{OCH}_3 \times 2$), 6.31 (1H, s, $\text{C}_6\text{-H}$), 6.35 (1H, s, $\text{C}_8\text{-H}$), 6.60 (1H, d, $J=8.8$ Hz, $\text{C}_3'\text{-H}$), 6.93 (1H, d, $J=8.8$ Hz, $\text{C}_4'\text{-H}$), 12.58 (1H, s, $\text{C}_5\text{-OH}$). $^{13}\text{C-NMR}$: 162.0 (C_2), 111.8 (C_8), 182.1 (C_4), 156.6 (C_5), 99.3 (C_6), 157.5 (C_7), 127.9 (C_8), 148.5 (C_9), 103.9 (C_{10}), 115.1 ($\text{C}_{1'}$), 150.7 (C_2'), 111.4 (C_3'), 120.1 (C_4'), 142.7 (C_5'), 146.3 (C_6'), 60.6, 61.0 ($\text{C}_{8,6'}\text{-OCH}_3$). MS m/z : 346 (M^+), 331 (M^+-CH_3), 164 ($\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$).

IV (5,2',5'-Trihydroxy-6,7,8-trimethoxyflavone) 淡黄色針状晶 (MeOH), mp 268°C (dec.). Anal. Calcd $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8$: C, 60.00; H, 4.48. Found: C, 59.85; H, 4.56. Mg-HCl 反応 (+), Gibbs 反応³⁾ (-), SrCl_2 反応¹³⁾ (-), コバルト試薬による沈殿反応¹²⁾ (+). Rf: 0.45 (TLC-1), 0.23 (TLC-2), UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 283 (4.39), 376 (4.08); $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}-\text{AlCl}_3}$ nm (log ϵ): 296 (4.41), 334 (4.00), 414 (4.17); $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}-\text{NaOAc}}$ nm (log ϵ): 282 (4.37), 382 (4.02); $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{NaOAc}}$ nm (log ϵ): 282 (4.39), 380 (4.10). IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400 (OH), 1650, 1635 (conjugated CO), 1590 (arom. C=C). $^1\text{H-NMR}$: 3.82, 3.92, 4.03 (各 3H, 各 s, $-\text{OCH}_3 \times 3$), 6.90 (2H, br s, $\text{C}_{3',4'}\text{-H}$), 7.19 (1H, s, $\text{C}_8\text{-H}$), 7.33 (1H, br s, $\text{C}_6\text{-H}$), 12.70 (1H, s, $\text{C}_5\text{-OH}$). $^{13}\text{C-NMR}$: 162.0 (C_2), 108.8 (C_8), 183.0 (C_4), 148.6 (C_5), 135.9 (C_6), 152.7 (C_7), 132.8 (C_8), 145.6 (C_9), 106.3 (C_{10}), 118.3 ($\text{C}_{1'}$), 150.1 (C_2'), 117.0 (C_3'), 120.9 (C_4'), 150.1 (C_5'), 113.3 (C_6'), 60.6, 61.5, 62.0 ($\text{C}_{6,7,8}\text{-OCH}_3$). MS m/z : 360 (M^+), 345 (M^+-CH_3), 134 ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$).

V (Baicalein-7-O- β -D-glucopyranoside) 淡黄色針状晶 (MeOH), mp 208°C (dec.) (lit., mp 222–223°C,¹⁵⁾ mp 178–180°C¹⁶⁾). Anal. Calcd $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$: C, 58.33; H, 4.66. Found: C, 58.11; H, 4.79. Mg-HCl 反応 (+), Gibbs 反応³⁾ (+), SrCl_2 反応¹³⁾ (+), コバルト試薬による沈殿反応¹²⁾ (+). Rf: 0.35 (TLC-3), 0.37 (TLC-4). $[\alpha]_D^{25} -55.3^\circ$ ($c=1.0$, DMSO). UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 214 (4.42), 279 (4.39), 316 (4.35); $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}-\text{AlCl}_3}$ nm (log ϵ): 252 sh (4.35), 290 (4.44), 344 (4.41); $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{NaOAc}}$ nm (log ϵ): 286 (4.43), 320 sh (4.30), 370 sh (4.10). IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3300 (OH), 1650 (conjugated CO), 1610, 1570 (arom. C=C). $^1\text{H-NMR}$: 7.01 (1H, s, C_8 or $\text{C}_8\text{-H}$), 7.07 (1H, s, C_8 or $\text{C}_8\text{-H}$), 7.40–7.70 (3H, m, $\text{C}_{3',4',5'}\text{-H}$), 7.90–8.20 (2H, m, $\text{C}_{2',6'}\text{-H}$), 12.59 (1H, br s, $\text{C}_5\text{-OH}$), 5.11 (1H, d, $J=8.0$ Hz, anomeric H). $^{13}\text{C-NMR}$: 163.7 (C_2), 104.8 (C_3), 182.8 (C_4), 146.7 (C_5 or C_6), 131.0 (C_6 or $\text{C}_{1'}$), 151.8 (C_7), 94.3 (C_8), 149.4 (C_9 or C_9), 106.2 (C_{10}), 130.8 ($\text{C}_{1'}$ or C_6), 126.5 (C_2'), 129.3 (C_3'), 132.2 (C_4'), 129.3 (C_5'), 126.5 (C_6'), 101.1 ($\text{C}_{1''}$), 73.2 ($\text{C}_{2''}$), 75.9 ($\text{C}_{3''}$ or $\text{C}_{5''}$), 69.8 (C_4''), 77.4 ($\text{C}_{5''}$ or $\text{C}_{3''}$), 60.7 ($\text{C}_{6''}$). MS m/z : 270 ($\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$), 102 (C_8H_6). $\Delta[\text{M}]_D$ (V–baicalein): -238.9° (methyl β -D-glucopyranoside の $[\text{M}]_D$: -66° , methyl β -L-glucopyranoside の $[\text{M}]_D$: $+66^\circ$). 加水分解: V を 2 N 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, 黄色針状晶, mp 265°C (dec.). 本品は baicalein と混融, IR, UV にて一致. 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 : 29'58'', 32'46'' (glucose).

謝辞 本研究に当り, 元素分析および MS の測定を担当された五十嵐恵子, 下村ひとみの両氏に感謝いたします.

引用文献および注

- 1) 第2報: 富森 毅, 宮一諭起範, 井本吉隆, 木津治久, 田辺良久, 薬誌, **103**, 607 (1983).
- 2) 日本生薬学会第29回年会にて発表, 札幌, 1982年9月.
- 3) F. E. King, T. J. King, C. Manning, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 563.

- 4) T. J. Mabry, K. R. Markham, M. B. Thomas, "The Systematic Identification of Flavonoids," Springer-Verlag, New York, 1970, Chapter, IV, V.
- 5) a) K. R. Markham, V. M. Chari, "The Flavonoids: Advances in Research," J. B. Harborne, T. J. Mabry 編, Chapman and Hall, London, 1982, Chapter II; b) J. B. Stothers, "Carbon 13 NMR Spectroscopy," Academic Press, New York, 1972.
- 6) a) S. R. Gupta, T. R. Seshadri, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **37A**, 611, (1953); b) K. M. Gallagher, A. C. Hughes, M. O'Donnell, E. M. Philbin, T. S. Wheeler, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 3770.
- 7) T. P. Popova, V. I. Litvinenko, D. A. Pakaln, *Farm. Zh. (Kiev)*, **1979**, 49; *idem*, *Polezn. Rast. Prir. Flory Ispolz. Ikh. Nar. Khoz.*, **1980**, 80.
- 8) K. S. Dhami, J. B. Stothers, *Can. J. Chem.*, **44**, 2855 (1966); K. Panichpol, P. G. Waterman, *Phytochemistry*, **17**, 1363 (1978).
- 9) 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).
- 10) S. Hattori, *Acta. Phytochim. (Japan)*, **5**, 99 (1930); R. C. Shah, C. R. Mehta, T. S. Wheeler, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 1555.
- 11) 滝戸道夫, 相見光郎, 高橋周七, 山内 盛, 鳥井 弘, 土肥 稔, 薬誌, **95**, 108 (1975).
- 12) 朝比奈泰彦, 浅野順太郎, 上農義雄, 薬誌, **62**, 22 (1942); M. Komatsu, T. Tomimori, N. Mikuriya, *Chem. Pharm. Bull.*, **17**, 155 (1969).
- 13) 入谷信彦, 滝野吉雄, 中野豊子, 風間舜介, 薬誌, **84**, 1119 (1964); 清水岑夫, 森田直賢, 薬誌, **88**, 1450 (1968).
- 14) 高橋順太郎, 東京帝国大学医学部紀要, **I**, 307 (1899); 服部静夫, 薬誌, **51**, 15 (1931); R. C. Shah, T. S. Wheeler, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 1555; K. V. Rao, T. R. Seshadri, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **25A**, 397 (1947).
- 15) G. Mezey-Vándor, L. Farkas, I. Kanzel, M. Nógrádi, *Chem. Ber.*, **113**, 1945 (1980).
- 16) 陣 仲良, 趙 志远, 药学学报, **11**, 762 (1964).