薬学雑誌
YAKUGAKU ZASSHI
107(8) 586-591 (1987)

シダ類の化学とケモタキソノミー (第 70 報¹⁾) ウラジロキシノオ, タカサゴキシノオ,
タイワンヤマソテツ, シマヤマソテツの成分について

田中信壽,^a 野口直志,^a 川島一雄,^a 栗原和博,^a 松戸隆直,^a

村上孝夫,^{*,a} 齋木保久,^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 of Filices. LXX.¹⁾ Chemical
Studies on the Constituents of *Plagiogyria formosana*,
P. adnata, *P. dunnii* and *P. stenoptera*

NOBUTOSHI TANAKA,^a TADASHI NOGUCHI,^a KAZUO KAWASHIMA,^a KAZUHIRO KURIHARA,^a
TAKANAO MATSUDO,^a TAKAO MURAKAMI,^{*,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, 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 March 4, 1987)

The constituents of four ferns of the genus *Plagiogyria* were investigated. The ferns and isolated compounds are as follows. *P. formosana*: plagiogyrin A (2), fern-9(11)-ene (4), 21 α H-fern-9(11)-ene (5), fern-9(11)-en-12-one (6), hydroxyhopane (7), hydroxyisohopane (8), dryocrassol (9), dryocrassyl acetate (10), methyl hopan-30-oate (11), 17,21-epoxyhopane (15), hop-17(21)-ene ozonide A (16), hopene-II (17), ferna-7,9(11)-diene (18). *P. adnata*: 2. *P. dunnii*: 2, plagiogyrin B (3). *P. stenoptera*: 2. As plagiogyrin A and its derivatives have been isolated from two other ferns of the same genus, *P. euphlebia* and *P. matsumureana*, they may be considered as chemical markers of this genus.

Keywords—*Plagiogyria formosana*; *Plagiogyria adnata*; *Plagiogyria dunnii*; *Plagiogyria stenoptera*; Plagiogyriaceae; fern; plagiogyrin A; triterpene; chemotaxonomy

先に我々は、キシノオンダ属 *Plagiogyria* (キシノオンダ科 Plagiogyriaceae) のシダ 2 種について成分研究を行い、オオキシノオ *P. euphlebia* (KUNZE) METT. からは 4-*O*-*p*-coumaroyl D-glucose (1)²⁾ と plagiogyrin A (2)³⁾ を、ヤマソテツ *P. matsumureana* MAKINO からは plagiogyrin A (2) 及び B (3) と astragalin (kaempferol 3-*O*- β -D-glucoside), fern-9(11)-ene (4) を単離し、その構造について報告した。⁴⁾ Plagiogyrin A (2) は 1 から 3 を経由して生合成され则认为られる化合物で、分子内にヘミケタール環とヘミアセタール環を持つ特異な化合物である。今回、これらの化合物のキシノオンダ属における分布を明らかにするため、更にウラジロキシノオ *P. formosana* NAKAI, タカサゴキシノオ *P. adnata* (BL.) BEDD., タイワンヤマソテツ *P. dunnii* COPEL., シマヤマソテツ *P. stenoptera* DIELS の 4 種のシダについて成分研究を行ったので、その結果について報告する。

1) ウラジロキシノオの成分について

ウラジロキシノオの成分については、既に Wollenweber らにより fern-9(11)-ene (4) とその C-21 epimer である 21 α H-fern-9(11)-ene (5) の存在が報告されているが、⁵⁾ その他の成分については記載されていない。12 月に台湾の阿里山で採集したウラジロキシノオの乾燥地上部を熱メタノールで抽出し、各種クロマトグラフィーにより、12 種のトリテルペン (4—11, 15—18) とともに plagiogyrin A (2) を単離した。

4 は C₃₀H₅₀, mp 169—171°C, [α]_D²⁰ -20.7° (c=1.0, CHCl₃) の化合物で、物性値、プロトン-核磁気共鳴 (¹H-NMR) スペクトル及び質量スペクトル (MS) から fern-9(11)-ene と推定し、ガスクロマトグラフィー (GC)

Fig. 2

17 は $C_{30}H_{50}$, mp 195—197°C, $[\alpha]_D^{20} +9^\circ$ ($c=1.0$, $CHCl_3$) の化合物で, 物性値, スペクトルデータから hopene-II¹²⁾ と推定されたので, hydroxyhopane (7) から合成した標品と比較して同定した。

18 は $C_{30}H_{48}$, mp 197—199°C, $[\alpha]_D^{20} -202^\circ$ ($c=0.3$, $CHCl_3$) の化合物で, 物性値, スペクトルデータから ferna-7,9(11)-diene⁶⁾ と推定されたので, fern-9(11)-ene (4) を SeO_2 で酸化して標品を合成し, 同定した。

2) タカサゴキジノオの成分について

7 月下旬に, 三重県尾鷲で採集したタカサゴキジノオの乾燥地上部を熱メタノールで抽出し, 各種クロマトグラフィーにより, plagiogyrin A (2) を単離, 同定した。

3) タイワンヤマソテツの成分について

12 月下旬に, 台湾の藤枝で採集したタイワンヤマソテツの乾燥地上部を熱メタノールで抽出し, 各種クロマトグラフィーにより, plagiogyrin A (2) と B (3) を単離し, 同定した。

4) シマヤマソテツの成分について

3 月に, 鹿児島県屋久島で採集したシマヤマソテツの乾燥地上部を熱メタノールで抽出し, 各種クロマトグラフィーにより, plagiogyrin A (2) を単離し, 同定した。

上述のように, plagiogyrin A (2) 又は B (3) は, オオキジノオ, ヤマソテツのほか, ウラジロキジノオ, タカサゴキジノオ, タイワンヤマソテツ, シマヤマソテツにも含まれることが判明し, ケモタキソノミーにおいて, これらの化合物がキジノオシダ属の指標化合物となりうることが示唆された。

実験の部

融点は柳本微量融点測定器を用い, 未補正值である。旋光度は日本分光 DIP-SL 型旋光計, 赤外吸収 (IR) スペクトルは日立 215 型赤外分光光度計, 紫外吸収 (UV) スペクトルは日立 323 型分光光度計を用いた。¹³C-NMR 及び 100 MHz の ¹H-NMR は日本電子 JEOL-FX100 核磁気共鳴装置を, 60 MHz の ¹H-NMR は日立 R-600 核磁気共鳴装置を用い, tetramethylsilane を内部標準とした。MS は日立 M-80 型二重収束 GC 質量分析計を用い, 直接導入法により測定した。GC は島津 GC-4BM-PF 型ガスクロマトグラフを用いた。

ウラジロキジノオの抽出, 分離 12 月に台湾の阿里山で採集したウラジロキジノオの乾燥地上部 1 kg をメタノール 3 l で加熱還流して抽出を行う。残渣は更にメタノール 3 l を加え, 同様の抽出を行う。得られた抽出液をカラムクロマト用活性炭 100 g をつめた直接 7 cm のカラムに通す。カラムは更にメタノール 10 l を流し, これまでに得られたメタノール溶液を分画 1 とする。カラムは更に 30% のクロロホルムを含むメタノールを 10 l 流し, 分画 2 を得る。分画 1 は減圧下, 約 500 ml まで濃縮すると結晶混合物を生じる。これを濾取し, *n*-

ヘキサン-クロロホルムの溶媒系でシリカゲルのカラムクロマトグラフィーを行うと hydroxyhopane (7) と hydroxyisohopane (8) の混合物と, dryocrassol (9) 130 mg, 17,21-epoxyhopane (15) 72 mg, hop-17(21)-ene ozonide A (16) 730 mg を得る. 7 と 8 の混合物は *n*-ヘキサン-エーテル (3:1) の溶媒系でシリカゲルの preparative thin layer chromatography (preparative TLC) を行うと, 7, 500 mg と 8, 210 mg を得る. 分画 1 の結晶混合物を除いた母液は, 減圧下濃縮し, クロロホルム-メタノールの系でシリカゲルのカラムクロマトグラフィーを行う. Fern-9(11)-en-12-one (6) を含む分画は更に *n*-ヘキサン-酢酸エチルを溶媒系としてシリカゲルのカラムクロマトグラフィーを行うと 6 を 43 mg 得る. Plagiogyrin A (2) を含む分画は, 更に 10% のメタノールを含むクロロホルムを溶媒系としてシリカゲルのカラムクロマトグラフィーを行うと 2 を 270 mg 得る. 分画 2 は, 減圧下, 約 500 ml まで濃縮すると結晶混合物を生じる. これを母液し, クロロホルム-エーテルを溶媒系としてシリカゲルのカラムクロマトグラフィーを行うと, fern-9(11)-ene (4), 21 α H-fern-9(11)-ene (5), hopene-II (17), ferna-7,9(11)-diene (18) の混合物と, dryocrassyl acetate (10) と methyl hopan-30-oate (11) の混合物を得る. 4, 5, 17, 18 の混合物は *n*-ヘキサン-クロロホルムを溶媒系として 20% の硝酸銀を含むシリカゲルのカラムクロマトグラフィーを行うと, 4 (20% の 5 を含む) を 580 mg, 17 を 48 mg, 18 を 32 mg 得る. 10 と 11 の混合物は, クロロホルム-*n*-ヘキサン (4:1) の溶媒系でシリカゲルの preparative TLC を行うと, 10 を 60 mg と 11 を 25 mg 得る.

Plagiogyrin A (2) 無色針状晶 (メタノールより再結晶), mp 223–225°C, $[\alpha]_D^{20} +438^\circ$ ($c=1.0$, MeOH). IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3470, 1745, 1645, 1595, 1520, 830. UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 232 (4.01), 321 (4.41). ¹H-NMR (100 MHz, in C₆D₆N) δ : 4.02 (2H, br s), 4.48 (1H, br s), 4.78 (1H, dd, $J=7$ and 2 Hz), 5.32 (1H, d, $J=7$ Hz), 5.45 (1H, s), 7.22 (2H, d, $J=9$ Hz), 7.98 (1H, d, $J=2$ Hz), 8.32 (2H, d, $J=9$ Hz). MS m/z : 306, 288, 277, 262, 231, 203, 201. 標品との直接比較 (TLC, 混融, IR) により同定した.

Fern-9(11)-ene [4, 少量の 21-epimer (5) を含む] 無色針状晶, mp 169–171°C (酢酸エチルより再結晶). $[\alpha]_D^{20} -20.7^\circ$ ($c=1.0$, CHCl₃). IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 2950, 1450, 1380, 815. ¹H-NMR (100 MHz, in CDCl₃) δ : 0.74 (3H, s), 0.76 (3H, s), 0.83 (3H, d, $J=7$ Hz), 0.84 (3H, s), 0.85 (3H, s), 0.89 (3H, d, $J=7$ Hz), 1.05 (3H, s), 5.27 (1H, m). MS m/z : 410, 395, 243.

Fern-9(11)-en-12-one (6) 無色針状晶 (*n*-ヘキサンより再結晶), mp 220–223°C, $[\alpha]_D^{20} -27^\circ$ ($c=0.9$, CHCl₃). IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 2950, 1675, 1610, 1440, 1390. UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 249 (3.98). ¹H-NMR (100 MHz, in CDCl₃) δ : 0.79 (3H, s), 0.83 (3H, s), 0.85 (3H, d, $J=7$ Hz), 0.88 (3H, s), 0.89 (3H, s), 0.91 (3H, d, $J=7$ Hz), 0.92 (3H, s), 1.11 (3H, s), 1.20 (3H, s), 5.62 (1H, d, $J=3$ Hz). MS m/z : 424 398, 272, 135.

Hydroxyhopane (7) 無色針状晶 (クロロホルム-*n*-ヘキサンより再結晶), mp 251–254°C, $[\alpha]_D^{20} +42^\circ$ ($c=1.0$, CHCl₃). IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3350, 2970, 2930, 2850, 1450, 1380, 1370, 1150. ¹H-NMR (100 MHz, in CDCl₃) δ : 0.77, 0.79, 0.82, 0.85, 0.96, 0.96, 1.18, 1.21 (each 3H, s). MS m/z : 428, 410, 395, 191.

Hydroxyisohopane (8) 無色針状晶 (クロロホルム-*n*-ヘキサンより再結晶), mp 231–233°C, $[\alpha]_D^{20} +19^\circ$ ($c=1.0$, CHCl₃). IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3370, 3000, 2950, 2870, 1460, 1440, 1390, 1380, 1140. ¹H-NMR (60 MHz, in CDCl₃) δ : 0.70, 0.81, 0.83, 0.85, 0.96, 0.99, 1.18, 1.18 (each 3H, s). MS m/z : 428, 410, 395, 191.

Dryocrassol (9) 無色針状晶 (酢酸エチル-クロロホルムより再結晶), mp 232–234°C, $[\alpha]_D^{20} +54^\circ$ ($c=1.0$, CHCl₃). IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3430, 3000, 2950, 2870, 1460, 1385, 1370, 1030, 1000, 985, 975. ¹H-NMR (100 MHz, in CDCl₃) δ : 0.72, 0.79, 0.81, 0.85, 0.95, 0.95 (each 3H, s), 1.05 (3H, d, $J=7$ Hz), 3.37 (1H, dd, $J=11$ and 6 Hz), 3.63 (1H, dd, $J=11$ and 3 Hz). MS m/z : 428, 413, 207, 191.

Dryocrassyl Acetate (10) 無色針状晶 (酢酸エチルより再結晶), mp 192–193°C, $[\alpha]_D^{20} +65^\circ$ ($c=1.1$, CHCl₃). IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3000, 2950, 2870, 1730, 1460, 1390, 1380, 2270, 1235, 1040, 990, 950, 840. ¹H-NMR (100 MHz, in CDCl₃) δ : 0.73, 0.79, 0.82, 0.85, 0.95, 0.95 (each 3H, s), 1.01 (3H, d, $J=6$ Hz), 2.04 (3H, s), 3.76 (1H, dd, $J=10$ and 6 Hz), 4.04 (1H, dd, $J=10$ and 3 Hz). MS m/z : 470, 412, 369, 249, 203, 191, 149, 123.

Methyl Hopan-30-oate (11) 無色針状晶 (酢酸エチルより再結晶), mp 238–240°C, $[\alpha]_D^{20} +74^\circ$ ($c=0.9$, CHCl₃). IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3000, 2950, 2870, 1740, 1440, 1390, 1200, 1160, 985, 860. ¹H-NMR (100 MHz, in CDCl₃) δ : 0.75, 0.79, 0.81, 0.85, 0.95, 0.95 (each 3H, s), 1.18 (3H, d, $J=6$ Hz), 3.64 (3H, s). MS m/z : 456, 441, 369, 235, 205, 191, 147, 121.

17,21-Epoxyhopane (15) 無色針状晶 (クロロホルム-*n*-ヘキサンより再結晶), mp 242–244°C, $[\alpha]_D^{20} +40^\circ$ ($c=0.5$, CHCl₃). IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3000, 2970, 2930, 1460, 1390, 1380, 1240, 900. ¹H-NMR (100 MHz, in CDCl₃) δ : 0.79, 0.81, 0.81, 0.85, 1.02, 1.05 (each 3H, s), 0.94 (3H, d, $J=7$ Hz), 1.06 (3H, d, $J=7$ Hz).

MS m/z : 426, 411, 191, 152.

Hop-17(21)-ene Ozonide A (16) 無色針状晶 (クロロホルム- n -ヘキサンより再結晶), mp 220—221°C, $[\alpha]_D^{20} +30^\circ$ ($c=0.5$, CHCl_3). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3020, 2910, 1490, 1470, 1410, 1400, 1050. $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, in CDCl_3) δ : 0.79, 0.82, 0.84, 0.97, 0.97 (each 3H, s), 0.98 (3H, d, $J=7$ Hz), 1.02 (3H, s), 1.02 (3H, d, $J=7$ Hz). MS m/z : 458, 443, 191.

Hopene-II (17) 無色針状晶 (n -ヘキサンより再結晶), mp 195—197°C, $[\alpha]_D^{20} +9^\circ$ ($c=1.0$, CHCl_3). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 2950, 2900, 2840, 1650, 1460, 1440, 1390, 1380. $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, in CDCl_3) δ : 0.79, 0.79, 0.82, 0.85, 0.85 (each 3H, s), 0.89 (3H, d, $J=7$ Hz), 0.94 (3H, d, $J=7$ Hz), 1.10 (3H, s). MS m/z : 410, 395, 191.

Ferna-7,9(11)-diene (18) 無色針状晶 (n -ヘキサンより再結晶), mp 197—199°C, $[\alpha]_D^{20} -202^\circ$ ($c=0.3$, CHCl_3). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 2960, 2950, 2900, 1650, 1480, 1460, 1390, 1380. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm ($\log \epsilon$): 232 (4.08), 240 (4.13), 248 (3.94). $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, in CDCl_3) δ : 0.71 (3H, s), 0.76 (3H, s), 0.84 (3H, d, $J=7$ Hz), 0.86 (3H, s), 0.91 (9H, s), 0.92 (3H, d, $J=7$ Hz), 5.13 (1H, m), 5.37 (1H, m). MS m/z : 408, 393, 255.

Fern-9(11)-ene (4) から Fern-9(11)-en-12-one (6) の合成 Fern-9(11)-ene 200 mg を酢酸 5 ml に溶かし, 無水クロム酸 50 mg を加え, 1 時間, 加熱還流させる. 冷後, 氷水にあげ, 生成物をエーテルで振り取る. これを 5% NaHCO_3 溶液及び水で洗った後, ボウ硝乾燥する. エーテルを留去した後, 残渣を n -ヘキサンから結晶化すると 65 mg の fern-9(11)-en-12-one (6) を得る.

Hydroxyisohopane (8) から Hopene-I (14) の合成 Hydroxyisohopane (8) 50 mg を酢酸 10 ml に溶かし, これに濃硫酸 1 ml を含む酢酸 10 ml を加える. 30 分後, 反応液を氷水にあげ, 析出した粗結晶を濾取する. 粗結晶を乾燥後, n -ヘキサンから再結晶させると, 無色針状の hopene-I (14) 33 mg を得る.

Hopene-I (14) から 17,21-Epoxyhopane (15) の合成 Hopene-I 50 mg をクロロホルム 5 ml に溶かし, 加熱還流させながら m -Chloroperbenzoic acid (60 mg) のクロロホルム溶液 (6 ml) を 30 分間で滴下する. 更に 30 分間加熱還流させた後, クロロホルムを追加し, 分液ロートに移す. これを 5% Na_2SO_3 溶液及び水で洗い, ボウ硝で乾燥した後, クロロホルムを減圧で留去する. 残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶媒, クロロホルム) にかけて, 17,21-epoxyhopane 28 mg を得る.

Hopene-I (14) から Hop-17(21)-ene Ozonide A (16) の合成 Hopene-I 50 mg を塩化メチレン 50 ml に溶かし, ドライアイス-アセトンにより冷却しながらオゾンを通じる. 反応終了後, 塩化メチレンを留去し, メタノールを加えると hop-17(21)-ene ozonide A が結晶化してくるので, これを濾取する (24 mg).

Hydroxyhopane (7) から Hopene-II (17) の合成 Hydroxyhopane 50 mg を酢酸 10 ml とベンゼン 10 ml の混合溶媒に溶かし, これに濃硫酸 4 ml を含む酢酸 12 ml を加え, 室温で 20 時間放置する. 反応液を氷水にあげ, 生成物をエーテルで振り取る. エーテル溶液は 10% Na_2CO_3 溶液と水で洗い, ボウ硝で乾燥した後, エーテルを留去する. 残渣を 20% の硝酸銀を含むシリカゲルでカラムクロマトグラフィーを行い (溶媒, n -ヘキサン), hopene-II 15 mg を得る.

Fern-9(11)-ene (4) から Ferna-7,9(11)-diene (18) の合成 Fern-9(11)-ene 50 mg を酢酸 10 ml に溶かし, SeO_2 20 mg を加え, 3 時間加熱還流させる. 冷後, 反応液を濾過し, 濾液を氷水にあげ, 生成物をエーテルで振り取る. エーテル溶液は 5% NaHCO_3 溶液と水で洗い, ボウ硝で乾燥させた後, エーテルを留去する. 残渣を 20% の硝酸銀を含むシリカゲルでカラムクロマトグラフィー (溶媒, n -ヘキサン-クロロホルム) を行う. Ferna-7,9(11)-diene 18 mg を得る.

タカサゴキジノオの抽出, 分離 7 月下旬, 三重県尾鷲で採集したタカサゴキジノオの乾燥地上部 100 g を, メタノール 700 ml で 6 時間加熱還流して抽出を行う. 抽出残渣はメタノール 700 ml で同様の抽出を行う. 得られたメタノール抽出液をカラムクロマト用活性炭 20 g をつめた直径 3.5 cm のカラムに通す. カラムは更にメタノール 4 l で溶出し, ここまでに得られたメタノール溶液を減圧下, シロップ状になるまで濃縮する. これをシリカゲル 15 g にまぶし, 直径 4.5 cm のカラムにつめたシリカゲル 65 g の上にのせ, クロロホルムとメタノールを用いてカラムクロマトグラフィーを行う. Plagiogyrin A を含む分画を集め, 酢酸エチルを溶媒として再度シリカゲルのカラムクロマトグラフィーを行うと 46 mg の plagiogyrin A を得る. 無色針状晶, mp 223—225°C, $[\alpha]_D^{20} +430^\circ$ ($c=0.8$, MeOH), 標品との比較により plagiogyrin A と同定した.

タイワンヤマソテツの抽出, 分離 12 月下旬, 台湾の藤枝で採集したタイワンヤマソテツの乾燥地上部 100 g を, メタノール 700 ml で 6 時間加熱還流して抽出を行う. 抽出残渣は更にメタノール 700 ml で同様の抽出を行う. 得られた抽出液をカラムクロマト用活性炭 25 g をつめた直径 2.5 cm のカラムに通す. カラムは更にメタ

ノール 71 を流し、ここまでに得られたメタノール溶液を減圧下、シロップ状になるまで濃縮する。これをシリカゲル 25 g にまぶし、直径 4 cm のカラムにつめたシリカゲル 30 g の上にのせ、クロロホルムとメタノールを用いてカラムクロマトグラフィーを行う。Plagiogyrin A を含む分画を集め、3% のメタノールを含むクロロホルムを溶媒として再度カラムクロマトグラフィーを行うと、32 mg の plagiogyrin A を得た。mp 222—224°C, $[\alpha]_D^{20} +426^\circ$ ($c=1.0$, MeOH)。このものは標品との比較により plagiogyrin A であることを同定した。Plagiogyrin B を含む分画については、2% のメタノールを含む酢酸エチルを溶媒として再度シリカゲルのカラムクロマトグラフィーを行うと、20 mg の plagiogyrin B を得る。 $[\alpha]_D^{20} +92^\circ$ 。このものは標品との比較により plagiogyrin B であることを確認した。

シマヤマソテツの抽出、分離 3 月に鹿児島県屋久島で採集したシマヤマソテツの乾燥地上部 280 g をメタノール 1.5 l で 6 時間加熱還流して抽出を行う。残渣は更にメタノール 1.5 l を加え、同様の抽出を行う。抽出液は、カラムクロマト用活性炭を 40 g つめた直径 4 cm のカラムに通す。カラムは更にメタノール 10 l を流し、ここまでに得られたメタノール溶液を減圧下、シロップ状になるまで濃縮する。これをシリカゲル 30 g にまぶし、直径 6 cm のカラムにつめたシリカゲル 130 g の上にのせ、クロロホルムとメタノールを用いてカラムクロマトグラフィーを行う。Plagiogyrin A を含む分画を集め、Sephadex LH-20 のカラムクロマトグラフィーにかける(溶媒、メタノール)。Plagiogyrin A を含む分画を集め、メタノール-水より結晶化を行うと 14 mg の結晶を得る。mp 220—222°C, $[\alpha]_D^{20} +416^\circ$ ($c=0.3$, MeOH)。標品との比較により、plagiogyrin A と同定した。

引用文献

- 1) 第 69 報: 堀 一之, 佐武紀子, 藪内益郎, 斎木保久, 村上孝夫, 陳 秋明, 薬誌, **107**, 491 (1987).
- 2) T. Kuraishi, T. Kimura, T. Murakami, Y. Saiki, C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.*, **32**, 1998 (1984).
- 3) T. Murakami, N. Tanaka, T. Noguchi, T. Kimura, Y. Saiki, C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.*, **32**, 1808 (1984).
- 4) T. Murakami, N. Tanaka, T. Noguchi, Y. Saiki, C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.*, **32**, 1815 (1984).
- 5) E. Wollenweber, K. E. Malterud, L. D. Gomez, P., *Z. Naturforsch.*, **36C**, 896 (1981).
- 6) H. Ageta, K. Iwata, S. Natori, *Tetrahedron Lett.*, **1963**, 1447.
- 7) H. Ageta, K. Iwata, Y. Okake, *Chem. Pharm. Bull.*, **11**, 407 (1963).
- 8) Y. Tsuda, K. Isobe, S. Fukushima, H. Ageta, K. Iwata, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 23; H. Ageta, K. Shiojima, *Chem. Commun.*, **1968**, 1372.
- 9) H. Ageta, K. Shiojima, Y. Arai, T. Kasama, K. Kajii, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 3297.
- 10) G. Berti, F. Bottari, A. Marsili, I. Morelli, *Tetrahedron Lett.*, **1966**, 979.
- 11) 塩島憲治, 増田和夫, 上田博之, 第 21 回天然有機化合物討論会講演要旨集, 札幌, 1978, p. 576.
- 12) H. Fazakerley, T. G. Halsall, E. R. H. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1877.