UDC 582.394 : 581.19

上野 明, 小栗信彦, 堀 紀代子, 斉木保久, (故)原田利一: シダ類の薬学的知見
(第18報^{*1}) ホランノブおよびヘゴの成分について

Akira Ueno, Nobuhiko Oguri, Kiyoko Hori, Yasuhisa Saiki, and (Late) Toshikazu
Harada: Pharmaceutical Studies on Ferns. XVIII. Chemical Components
in Leaves of *Sphenomeris chusana* COPEL. and *Cyathea Fauriei* COPEL.

(Shizuoka College of Pharmacy^{*2})

Chemical components of two Japanese ferns were studied. From the leaves of *Sphenomeris chusana*, vitexin (a flavonoid compound), syringic acid, protocatechu-aldehyde, and protocatechuic acid were isolated and identified. From the leaves of *Cyathea Fauriei*, vitexin was isolated and identified. This is the first occurrence of vitexin in ferns.

(Received November 1, 1962)

著者等は以前からシダ類のフラボノイド化合物について研究¹⁾を行なっているが、このたび、ホランノブ *Sphenomeris chusana* COPEL. およびヘゴ *Cyathea Fauriei* COPEL. の葉について検討したところ、若干の知見を得たので、ここに報告する。

ホランノブは、ワラビ科 Pteridaceae に属するやや小形の常緑性のシダで、わが国の暖地に普通にみられ、葉は乾燥すると褐変しやすい。

今回、生葉をアセトンで抽出し、実験の部に示す方法で分離を行なったところ、エーテル可溶部の酢酸鉛沈殿からは、m.p. 207, 154 および 198° (decomp.) のいずれも無色針状晶を得、それぞれが syringic acid, protocatechu aldehyde および protocatechuic acid であることを確認した。またエーテル母液の酢酸鉛溶液部からは黄色板状晶を分離、この結晶を徐々に加熱すると m.p. 249° (decomp.), 急速に加熱すると m.p. 264° (decomp.)^{*3}を示し、マグネシウム+塩酸反応陽性、その組成は $C_{21}H_{20}O_{10}$ に一致し、また鉱酸と加熱しても変化せず、無水酢酸、酢酸ナトリウムでアセチル化すれば、m.p. 257~258° の無色プリズム晶を生ずる点、vitexin に性質がよく一致するので、vitexin の標品と混融、IR スペクトルおよび Rf 値の比較を行なったところ、この結晶が vitexin であることを確認した。

ヘゴは、ヘゴ科 Cyatheaceae に属する本邦産の代表的な木生シダで、種子島、屋久島以南では豊産する。この葉について同様の実験を行なったところ、vitexin を分離、確認することができた。なおヘゴの葉の成分については、さきに著者等²⁾は cyathein なる m.p. 243~244° の物質を分離し、融点が著しく異なる点のほかはこの物質が vitexin に酷似することを報告したが、今回の実験により、この物質が不純の vitexin であることが判明したので、ここに訂正し cyathein なる呼称は抹消したい。

このたび、図らずも、二つのシダから vitexin のような珍奇な構造のフラボンを証明したことは植物化学上、興味ある事実であり、有富³⁾の述べたように vitexin は相当に分布の広いフラボンと思惟される。

またホランノブ葉中における syringic acid, protocatechu aldehyde および protocatechuic acid の存在は、この葉が褐変する原因の一つと考えられる。

実 験 の 部

ホランノブの抽出 静岡市小鹿山で採集した生葉 6 kg. を挫切した後、直ちに Me_2CO に浸し、3 回冷浸、

*1 第17報、本誌、82, 1486 (1962).

*2 Oshika, Shizuoka.

*3 vitexin の文献における融点は 265° である。

1) 原田、他：本誌、75, 267 (1955); Pharm. Bull. (Japan), 3, 469 (1955).

2) 原田、他：静岡薬大開学5周年記念論文集 94 (1958).

3) 有富：本誌、82, 1329 (1962).

浸出液は合併して減圧下に溶媒を留去して, 残留液を石油エーテルで洗った後, 加温し熱時戸過し冷後 Et₂O で繰返し抽出する. Et₂O 抽出液は溶媒を留去すると褐色の結晶性物質 (A) を残留する. Et₂O 抽出母液は減圧下に濃縮して褐色ターレット状とし 95% EtOH を加えて沈殿する不溶物を除き, ここに得た母液を減圧下で濃縮し, ふたたび 95% EtOH を加えて沈殿物を除き, この操作を繰返して EtOH 可溶部 (B) を得る.

Syringic acid, Protocatechu aldehyde および Protocatechuic acid の分離 上記の方法で得られた結晶性物質 (A) は MeOH に溶かし, Pb(AcO)₂ の MeOH 溶液を加えて生成する沈殿を遠心分離して集め, MeOH で洗い, つぎに MeOH に浮遊させ H₂S で脱 Pb, ここに得た MeOH 母液から溶媒を留去し, 残渣に水を加えて溶かした後 Et₂O で抽出し, Et₂O 抽出液は水洗, 乾燥した後 Et₂O を留去し, 残留物を少量の Me₂CO に溶かし脱水した CaHPO₄ と混合し Me₂CO を揮発させ乾燥粉末とする. これをあらかじめ benzene を用い湿式法によって製した CaHPO₄ のカラムの上部に層積させ, 最初に benzene, ついで 1% Me₂CO 含有の benzene, つづいて Me₂CO の含量を 2, 3, 5, 10, 20% に増量した benzene で順次展開を行なう. かかる時, 色調および紫外線下の呈色によって大小合わせ 6~7 個の吸着帯が分離し, 展開溶剤中の Me₂CO 含有量の増大に伴い順次吸着帯は移動し溶離するのでそれぞれの吸着帯に対応する溶離液を分取した.

Syringic acid elution 2 (移動速度の大きいものから順次 1, 2... とする. 以下同様) からは 10% EtOH で再結晶, 無色針状晶, m.p. 207°, 収量 0.2 g. FeCl₃ 反応赤褐色, P.P.C. Rf (1)^{*4} 0.91, Rf (2)^{*5} 0.58, spot の呈色橙黄色 (1% Na₂CO₃). C₉H₁₀O₅ Anal. Calcd.: C, 54.54; H, 5.09. Found: C, 54.51; H, 5.09. syringic acid の標品と混融して融点降下示さず, IR も一致. acetate: Ac₂O, conc. H₂SO₄ でアセチル化, EtOH から再結晶, m.p. 187°, 無色針状晶. C₁₁O₁₂O₆ Anal. Calcd.: C, 55.00; H, 5.04. Found: C, 55.08; H, 5.05.

Protocatechu aldehyde elution 3 からは 5% Me₂CO 含有 benzene で再結晶し, m.p. 154° の無色針状晶を得た. 収量 0.4 g. FeCl₃ 反応緑色. Rf (1) 0.64, Rf (2) 0.13, spot の呈色橙褐色 (1% Na₂CO₃). C₇H₆O₃ Anal. Calcd.: C, 60.87; H, 4.38. Found: C, 60.74; H, 4.27. protocatechu aldehyde の標品と混融して融点降下示さず, IR も一致. acetate: Ac₂O, conc. H₂SO₄ でアセチル化, EtOH から再結晶, m.p. 130.5° の無色針状晶. C₁₅H₁₆O₈ Anal. Calcd.: C, 55.55; H, 4.98. Found: C, 55.58; H, 4.96. (3,4-diacetoxybenzaldiacetate の記載⁴⁾ に一致.

Protocatechuic acid elution 5 からは, 10% EtOH から再結晶して m.p. 198° (decomp.) の無色針状晶を得た. 収量 6 g. FeCl₃ 反応緑色. Rf (1) 0.41. spot の呈色淡紫赤色 (1% Na₂CO₃). C₇H₆O₄ Anal. Calcd.: C, 54.55; H, 3.92. Found: C, 54.43; H, 3.94. protocatechuic acid の標品と混融して融点降下示さず. IR も一致. acetate: Ac₂O, conc. H₂SO₄ でアセチル化, 水から再結晶, m.p. 159° の無色葉状晶. C₁₁H₁₀O₆ Anal. Calcd.: C, 55.46; H, 4.23. Found: C, 55.19; H, 4.16. 自製 protocatechuic acid diacetate m.p. 158° と混融して融点降下を示さない.

Vitexin: 前述の抽出の項における EtOH 可溶部 (B) は減圧留去後, MeOH に溶かし Pb(AcO)₂ の MeOH 溶液を加えて沈殿を除き, H₂S で脱 Pb し MeOH を留去して残渣を水に溶かし, Et₂O を飽和して氷室に放置すると結晶を析出する. この結晶を母液を母液, 水, MeOH で洗い, 80% dioxane より再結晶, 美しい黄色板状晶を得る. 収量 2.3 g. (生葉に対し 0.04%).

本品は徐々に加熱すると m.p. 249° (decomp.). 急速に加熱すれば m.p. 265° (decomp.) を示し, $[\alpha]_D^{20} -18.62^\circ$ (c=2.76 in pyridine). EtOH 溶液は FeCl₃ で緑褐色, Mg+HCl 反応橙黄色. Zn+HCl 反応黄色. 5% H₂SO₄, MeOH 性 conc. HCl などにより変化を受けない. UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ): 270 (4.158), 338 (4.196). IR $\nu_{\text{C=O}}$: 1652 cm⁻¹ (KBr). C₂₁H₂₀O₁₀ Anal. Calcd.: C, 58.33; H, 4.66. Found: C, 58.17; H, 4.75. vitexin の標品^{*6} m.p. 265° (徐々に加熱して m.p. 248° (decomp.) を示す) と混融して融点降下を示さず. P.P.C. Rf (60% AcOH) 0.65 (vitexin 0.65), Rf (1) 0.15 (vitexin 0.15), IR も完全に一致.

vitexin heptaacetate: vitexin 0.2 g. を Ac₂O 2 cc, AcONa 0.5 g. と 100° で 2 hr. 加熱, 冷後氷水中に注ぎ析出した結晶を AcOH-EtOH (1:1) から再結晶, 無色プリズム晶 m.p. 257~258° を得. FeCl₃ 反応陰性, C₃₅H₃₄O₁₇ Anal. Calcd. C, 57.84; H, 4.68. Found: C, 57.94; H, 4.68.

ヘゴの抽出 奄美大島産のヘゴの乾燥葉 (葉柄および葉軸を除いたもの) 約 2 kg. を 10% 含水の Me₂CO で 3 回冷浸, 浸液を合し減圧濃縮し, 濃縮液を Et₂O で処理した後, BuOH で抽出する. BuOH 抽出液は減圧濃縮し, MeOH を加えれば黄色の結晶性物質を析出する. この結晶を母液に溶かし, Pb(AcO)₂ で沈殿するものを除き, H₂S で脱 Pb した後 MeOH を留去し, 残渣を熱水に溶かし冷後石油エーテルで洗った後, ふたたび BuOH で抽出, BuOH 層を NaHCO₃ 液で洗い, BuOH を留去してから熱水に溶かし, 冷後 AcOEt を飽和して氷室に放置すれば, 黄色結晶を析出する.

これらの黄色結晶は, いずれも P.P.C. により同一の Rf を与えるので合し, 80% EtOH, 90% AcOH およ

*4 展開溶剤: CHCl₃-CH₃NO₂-AcOH-H₂O (2:1:2:1) の下層.

*5 展開溶剤: toluene-CHCl₃-AcOH-H₂O (3:1:4:1) の上層.

4) E. Knoevenagel: Ann., 402, 126 (1914).

*6 Vitex peduncularis WALL. から分離したもの. Dr. V. Venkateswarlu から恵与されたもの.

び 80% dioxane で 1 回ずつ再結晶を行なうと m.p. 249° (decomp.) の黄色板状晶となる。収量 0.4 g. この物質は, $C_{21}H_{20}O_{10}$ Anal. Calcd.: C, 58.33; H, 4.66. Found: C, 57.97; H, 4.78. m.p., IR, P.P.C. の Rf は標品の vitexin に一致。

終わりに臨み, 貴重な vitexin の標品を恵与された Dr. V. Venkateswarlu (Andhra University, India), 材料採取に多大の便宜を戴いた鹿児島県大島高校の 藤原岡恵先生, 実験に協力された 静岡薬大 川崎政弘君および元素分析を施行された 斎藤佳子氏に深謝します。

静岡薬科大学

UDC 582.998 : 615.778

小菅卓夫, 横田正実: ツワブキ *Ligularia tussilaginea* MAKINO より分離された有効成分

Takuo Kosuge and Masami Yokota: An Antimicrobial Substance Isolated from *Ligularia tussilaginea* MAKINO.

(Shizuoka College of Pharmacy*1)

The leaves of *Ligularia tussilaginea* MAKINO have been used from olden times as a home remedy for suppurating eruptions, same as *Houttuynia cordata* THUNB. The crude drug of *Ligularia tussilaginea* was submitted to low-pressure steam distillation and a substance with an odor of this plant was isolated, which was later identified as 2-hexanal. 2-Hexanal was effective against *Staphylococcus pyogenes* in 1:5000 dilution and against *Trichophyton asteroides* in 1:10000 dilution.

(Received November 9, 1962)

著者の 1 人小菅はさきにドクダミ *Houttuynia cordata* THUNB. の有効成分を単離し¹⁾ その構造が decanoyl-acetaldehyde であることを決定した。ツワブキはドクダミ同様に化膿性腫瘍に著効があるとして古来民間に繁用されている植物である。いわゆる“ネプト”と呼ばれる症状に対しその新鮮な葉をわづかに加温したものを使用する点でも両者は相似ている。decanoyl-acetaldehyde はドクダミの有効成分であるとともにその特有な臭の成分でもあったのでツワブキの有効成分探索に当たってもその特有な臭の成分の単離を第 1 の目的とし、そのものが decanoyl-acetaldehyde に近似した化学構造をもっている可能性を考慮しつつ研究を進めた。

臭気成分分離の方法としては、ドクダミの有効成分単離の際行なった減圧水蒸気蒸溜を採用した。留液が銀鏡反応陽性で、フクシン亜硫酸試液を還元するのでアルデヒドの存在を推定した。留液のエーテル抽出液に 2,4-dinitrophenylhydrazine を作用させ、m.p. 143.5° の 2,4-dinitrophenylhydrazone を橙赤色針状結晶として比較的好収量に得ることができた。その UV スペクトルは $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 374 m μ で、 α, β に不飽和結合を有し、 β -モノ置換で、 α 位に置換基を有しないアルデヒドに一致し、その semicarbazone の UV スペクトルが、 $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 263.5 m μ であることからこの推定は確認された。2,4-dinitrophenylhydrazone の分析値からこの不飽和アルデヒドの分子式は $C_6H_8\text{-CHO}$ であることが判明した。したがって本物質の分子式はつぎの (1), (2) 式のいずれかである。

2,4-dinitrophenylhydrazone の融点が文献記載²⁾ の (2) 式のそれと一致するので、既知の方法³⁾ により

*1 Oshika 160 Shizuoka.

1) 小菅: 本誌, 72, 1227 (1952).

2) H. Shinz, A. Rossi: Helv. Chim. Acta, 31, 1961 (1948).

3) R.I. Hoaglin, D.H. Hirsh: J. Am. Chem. Soc., 71, 3472 (1949).