

# 琉球大学学術リポジトリ

## リュウキュウウマノスズクサ(*Aristolochia liukuensis*)の成分研究 (第2報)

|       |   |
|-------|---|
| メタデータ | 言語:<br>出版者: 琉球大学理学部<br>公開日: 2010-01-21<br>キーワード (Ja):<br>キーワード (En):<br>作成者: 荻原, 和仁, 趙, 嘉平, 比嘉, 松武, 与儀, 誠一<br>メールアドレス:<br>所属: |
| URL   | <a href="http://hdl.handle.net/20.500.12000/14967">http://hdl.handle.net/20.500.12000/14967</a>                               |

リュウキュウマノスズクサ (*Aristolochia liukuensis*) の成分研究 (第2報)\*

荻原和仁\*\*・趙 嘉平\*\*・比嘉松武\*\*・与儀誠一\*\*

\*\*琉球大学理学部化学科

OGIHARA Kazuhito,\*\* Jiaping ZHAO\*\*, Matsutake HIGA\*\* & Seiichi YOGI\*\*:  
Studies on the Constituents of *Aristolochia liukuensis* II

## Abstract

The chemical constituents in the roots of *Aristolochia liukuensis* Hatsusima were examined. Aristolactone (1), mansonone G (3), dehydrooxoperezinone (4), aristolactam DII (6), 3,4-methylenedioxy-8-methoxyphenanthrene-1-carboxylic acid (8), aristolochic acid II (10), and aristolochic acid IV methyl ester (11) were isolated from the roots, in addition to already isolated constituents from the leaves and the stems, such as sitosterol (2), 2-hydroxy-1-methoxy-4,5-dioxo-6,7-dehydroaporphine (5), aristolactam AII (7), aristolochic acid I (9), and sitosterol- $\beta$ -D-glucoside (12). This is the first report of 4 in natural sources.

## 緒言

リュウキュウマノスズクサ (*Aristolochia liukuensis* Hatsusima, Aristolochiaceae) は奄美大島以南の琉球列島に分布するつる性の低木である。本植物はジャコウアゲハの幼虫の食草として知られている。我々は昆虫の食草の摂食誘引および阻害物質の研究の一環として、これまでに本植物の葉の成分検索を行ってきた。<sup>1)</sup> また、近年、本植物の茎の成分について報告がされた。<sup>2)</sup> 今回、我々は昆虫の食草の摂食誘引および阻害物質の研究をさらに進め、本植物の根の成分検索を行なった。

## 結果と考察

リュウキュウマノスズクサの根のメタノール抽出物をヘキサン可溶画分、酸性画分および中性・塩基性画分にそれぞれ分画した。

## ヘキサン可溶画分の成分

ヘキサン可溶画分をシリカゲルカラムクロマトグラフし、化合物1および2を得た。それぞれの化合物には、薄層クロマトクロマトグラフィー (TLC) において極性が増加する順に番号を付けた。

化合物1はTLC上でバニリン-硫酸試薬により赤紫色を呈することよりテルペン類と推定され、高分解能マススペクトル (HRMS) から  $C_{15}H_{20}O_2$  の分子式を持つことが示され

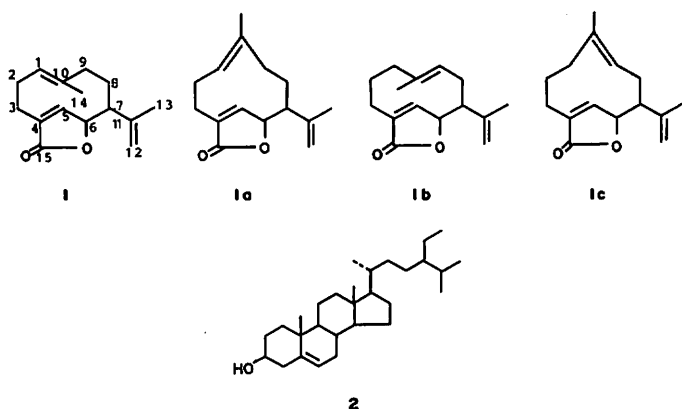
---

受理: 1992年8月4日

\* Part I: M. Higa, S. Yogi and K. Hokama, Bull. College Sci. Univ. Ryukyus, 43, 53(1987).

\*\* Department of Chemistry, College of Science, University of the Ryukyus, Nishihara, Okinawa 903-01, Japan

本論文の要旨は "第35回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会, 名古屋, 1991年" で口頭発表。



た。 $^1\text{H}$  NMRスペクトルは $\delta$  1.50に1個の allyl methyl 基による singlet ならびに $\delta$  1.83, 4.72および4.85に isopropenyl 基によるシグナルを示した (Table 1)。

Table 1.  $^1\text{H}$  (60 MHz) and  $^{13}\text{C}$  (100 MHz) NMR data and coupling constants (Hz)\* of aristolactone (1) in  $\text{CDCl}_3$

| C or H | H  | C      |
|--------|--|--------|
| 1      | 4.59 d<br>(12.0)   | 128.9  |
| 2      | 2.56 ddd<br>(0.8, 4.5, 12.7)<br>2.77 ddd<br>(0.8, 7.2, 12.7) | 24.6** |
| 3      | 2.22 m<br>2.35 m   | 25.3** |
| 4      | —  | 137.1  |
| 5      | 6.67 s   | 152.7  |
| 6      | 4.99 s   | 82.6   |
| 7      | 2.44 d<br>(10.0)   | 52.5   |
| 8      | 1.95 m<br>2.35 m   | 26.3** |
| 9      | 1.54 m<br>1.95 m   | 41.0   |
| 10     | —  | 132.9  |
| 11     | —  | 150.6  |
| 12     | 4.72 s<br>4.85 s   | 110.6  |
| 13     | 1.83 s   | 20.2   |
| 14     | 1.50 s   | 15.7   |
| 15     | —  | 173.7  |

\* Coupling constants are shown in parentheses.

\*\* Assignments may be interchangeable.

$^{13}\text{C}$  NMR スペクトルは前述の官能基の carbon に由来するシグナルの他に、4 個の methylene carbon によるシグナル、2 個の methine carbon によるシグナルおよび 2 個の三置換二重結合の olefinic carbon に由来するシグナルをそれぞれ示し、1 が germacrane 型 sesquiterpene 誘導体であることを示唆した (Table 1). また、IR スペクトルは  $1730\text{cm}^{-1}$  に  $\alpha, \beta$ -不飽和カルボニル基による吸収ならびに  $1219$  および  $1065\text{cm}^{-1}$  にエステルの特性吸収を示した. これらのスペクトルデータと不飽和度から 1 は  $\alpha, \beta$ -不飽和ラクトン環を部分構造として有していると推定された. 従って、1 を aristolactone 類と推定した. Aristolactone 類には 4 種の異性体 (1, 1a, 1b および 1c) が存在するが、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルにおいて 8 および 9 位の proton に帰属されるシグナルが multiplet で観測されたことより、1 の構造は構造式 1 または 1a であると推定された. さらに、 $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルにおいて、14 位の methyl carbon のシグナルが  $\delta$  15.7 と高磁場で観測されることから、1, 10 位間の二重結合は trans 配置<sup>2)</sup>であることが示された.

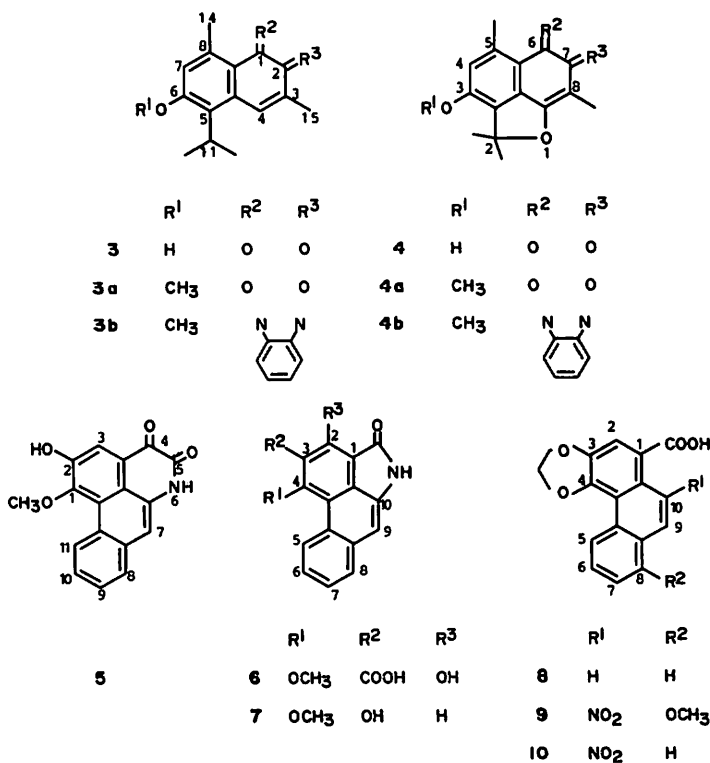
以上の結果から、1 を aristolactone と推定した. 化合物 1 の物理定数および各種スペクトルデータを文献値<sup>1)</sup>と比較した結果一致したので、1 を aristolactone と同定した.

化合物 2 は Liebermann-Burchard 反応に陽性でその色調変化 (青色  $\rightarrow$  汚緑) から steroid と推定された. マススペクトルは  $m/z$  414 に分子イオンピークを示した.

以上の結果から、2 を植物界に広く分布する sitosterol と推定し、物理定数および各種スペクトルを標品のそれらと直接比較した結果一致したので、2 を sitosterol と同定した.

### 酸性画分の成分

酸性画分をシリカゲルカラムクロマトグラフ、続いて分取シリカゲル TLC し、化合物 3~10 を得た. それぞれの化合物には、TLC において極性が增加する順に番号を付けた.



化合物 3 は元素分析の結果から,  $C_{15}H_{16}O_3$  の分子式を持つことが示された. IR スペクトルは  $3250\text{cm}^{-1}$  に水酸基による幅広い吸収, ならびに  $1655$  および  $1640\text{cm}^{-1}$  に  $\alpha, \beta$ -不飽和カルボニル基による吸収を示した.  $^1\text{H}$  NMR スペクトルは  $\delta$  10.74 に 1 個の水酸基による singlet,  $\delta$  2.44 に 1 個の aromatic methyl 基による singlet,  $\delta$  1.94 に 1 個の aromatic methyl 基による doublet ならびに  $\delta$  1.35 および  $\delta$  3.52 に 1 個の isopropyl 基の methyl proton および methine proton による doublet および septet をそれぞれ示した (Table 2). さらに,  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルは前述の官能基の carbon に由来するシグナルの他に, naphthoquinone 環の 2 個の carbonyl carbon および 8 個の aromatic carbon によるシグナルを示した (Table 2). 化合物 3 の monomethyl ether 誘導体 (3a) を *o*-phenylenediamine で処理すると quinoxaline 誘導体 (3b) を生じたことより, 3 は 1,2-naphthoquinone 誘導体であることが示唆された.  $^1\text{H}$  NMR スペクトルにおいて,  $\delta$  7.90 の quartet ( $J=1.5$  Hz) はその化学シフト値から 4 位の quinonoid proton に帰属され, そのスプリットパターンと結合定数から 3 位の炭素に methyl 基が結合していることを示唆する. 従って, 1 個の aromatic methyl 基の結合位置は 3 位に決定された. 一方, バニリン-

Table 2.  $^1\text{H}$  (60 MHz) and  $^{13}\text{C}$  (100 MHz) NMR data and coupling constants (Hz)\* of mansonone G (3) in  $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$

| C or H | H                  | C     |
|--------|--------------------|-------|
| 1      | —                  | 181.8 |
| 2      | —                  | 179.5 |
| 3      | —                  | 121.5 |
| 4      | 7.90 q<br>(1.5)    | 119.4 |
| 5      | —                  | 134.8 |
| 6      | —                  | 162.2 |
| 7      | 6.62 brs           | 138.0 |
| 8      | —                  | 132.3 |
| 9      | —                  | 144.7 |
| 10     | —                  | 134.4 |
| 11     | 3.52 sept<br>(7.0) | 26.1  |
| 12     | 1.35 d<br>(7.0)    | 20.9  |
| 13     | 1.35 d<br>(7.0)    | 20.9  |
| 14     | 2.44 s             | 22.9  |
| 15     | 1.94 d<br>(1.5)    | 15.4  |
| OH     | 10.74 s            | —     |

\* Coupling constants are shown in parentheses.

硫酸試薬によるテストは陰性であったが、分子式ならびに2個のmethyl基と1個のisopropyl基の存在から、3は二環式sesquiterpene誘導体であることが示唆された。すでに、3位にmethyl基が結合していることから、イソプレネ<sup>6)</sup>則に従ってisopropyl基ともう1個のaromatic methyl基の結合位置は5位と8位にそれぞれ決定された。また、水酸基の結合位置は<sup>1</sup>H NMRスペクトルにおいて、8位のaromatic methyl基のprotonによるシグナル ( $\delta$  2.44) と7位のaromatic protonによるシグナル ( $\delta$  6.62) との間に遠隔スピン結合が観測されたことより、6位と決定された。

以上の結果から、3を3,8-dimethyl-6-hydroxy-5-(1-methylethyl)-1,2-naphthalenedione (mansonone G) と推定した。物理定数および各種スペクトルデータを文献値<sup>7)</sup>のそれらと比較した結果一致したので、3をmansonone Gと同定した。

化合物4はHRMSから、 $C_{15}H_{14}O_4$ の分子式を持つことが示された。IRスペクトルは3250  $cm^{-1}$ に水酸基による吸収ならびに1690および1640  $cm^{-1}$ に $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボニル基による吸収をそれぞれ示した。<sup>1</sup>H NMRスペクトルは $\delta$  1.79および2.54に2個のaromatic methyl基によるsingletならびに $\delta$  1.71にgem-methyl基によるsingletを示した (Table 3)。<sup>13</sup>C NMR

Table 3. <sup>1</sup>H (500 MHz) and <sup>13</sup>C (125 MHz) NMR data and coupling constants (Hz)\* of dehydroxoperezinone (4) in CD<sub>3</sub>SOCD<sub>2</sub>

| C or H            | H         | C     |
|-------------------|-----------|-------|
| 1                 | —         | —     |
| 2                 | —         | 95.7  |
| 2 a               | —         | 120.0 |
| 3                 | —         | 156.8 |
| 4                 | 6.75 s    | 116.4 |
| 5                 | —         | 135.7 |
| 5 a               | —         | 130.3 |
| 6                 | —         | 179.9 |
| 7                 | —         | 177.0 |
| 8                 | —         | 107.3 |
| 8 a               | —         | 167.3 |
| 8 b               | —         | 145.9 |
| 2-CH <sub>3</sub> | 1.71 s    | 25.5  |
| 2-CH <sub>3</sub> | 1.71 s    | 25.5  |
| 5-CH <sub>3</sub> | 2.54 s    | 19.9  |
| 8-CH <sub>3</sub> | 1.79 s    | 7.8   |
| OH                | 11.55 brs | — —   |

\* Coupling constants are shown in parentheses.

スペクトルは前述の官能基のcarbonに由来するシグナルの他に、naphthoquinone環の2個のcarbonyl carbonおよび8個のaromatic carbonによるシグナルを示し、その化学シフト値から4も1,2-naphthoquinone誘導体であることが示唆された (Table 3)。このことは、4のmethyl ether誘導体(4a)を*o*-phenylenediamineで処理すると、quinoxaline誘導体(4b)を生じたことから支持される。化合物4の<sup>1</sup>H NMRスペクトルを3のスペクトルと比較すると、3におけるquinonoid protonおよびisopropyl基のmethine protonに由来するシグナルが4のスペクトルで消失していたことを除いては、両者のスペクトル中のシグナルの化学シフト値はほぼ一致した。このことから、水酸基および2個のaromatic methyl基の結合位置は3と同様なnaphthoquinone環の6, 8および3位に相当する3, 5および8位と推定された。このことは、5位のaromatic methyl基のprotonによるシグナル( $\delta$  2.54)と4位のaromatic protonによるシグナル( $\delta$  6.75)との間に遠隔スピン結合が観測されたことより支持される。また、4の<sup>13</sup>C NMRスペクトルを3のスペクトルと比較すると、3の4位のquinonoid carbonおよびisopropyl基のmethine carbonのシグナルはそれぞれ $\delta$  119.4および26.1で観測されるが、4のこれら2個の炭素原子に相当する8aおよび2位のcarbonシグナルがそれぞれ $\delta$  167.3および95.7と低磁場側で観測された。これらのことは、8aおよび2位の炭素原子に電気陰性度の大きい酸素原子が結合していることを示唆する。

以上の結果から、化合物4は3の構造において4位と12位の炭素原子が酸素原子で架橋された構造、3-hydroxy-2,2,2,8-tetramethyl-2H-naphtho[1,8-*bc*]furan-6,7-dione (dehydrooxoperezinone)と決定した。化合物4はすでに合成<sup>9)</sup>されているが、天然物として4を単離したのは今回が初めての例である。

化合物9のマススペクトルは*m/z*341に分子イオンピークを示し、分子内に窒素原子を奇数個含むことを示唆した。IRスペクトルは3400-2400および1680 $\text{cm}^{-1}$ にC O O Hによる吸収、1525および1345 $\text{cm}^{-1}$ にN O<sub>2</sub>の特性吸収を示した。NMRスペクトルは $\delta$  4.03および6.42にそれぞれ1個のmethoxyl基および1個のmethylenedioxy基によるsinglet,  $\delta$  7.76および7.48に孤立した2個のaromatic protonによるsinglet,  $\delta$  7.20, 7.68, および7.48に隣接した3個のaromatic protonによるシグナルを示した。

以上の結果から、9をすでに本植物の葉から単離されているaristolochic acid Iと推定した。化合物9の各種スペクトルを葉から単離されたaristolochic acid Iのスペクトルと直接比較した結果、一致したので9をaristolochic acid Iと同定した。

化合物10のIRスペクトルは9のスペクトルと類似し、10がaristolochic acid誘導体であることを示唆した。マススペクトルは*m/z*311に分子イオンピークを示した。NMRスペクトルは $\delta$  6.40にmethylenedioxy基によるsinglet,  $\delta$  7.74および8.30に孤立した2個のaromatic protonによるsingletならびに $\delta$  9.02および7.60-8.15に隣接した4個のaromatic protonによる複雑なシグナルを示し、phenanthrene環のC環には置換基が存在しないことを示した。

以上の結果から、10をaristolochic acid IIと推定した。化合物10の物理定数および各種スペクトルデータを文献値<sup>9)</sup>と比較した結果一致したので、10をaristolochic acid IIと同定した。

化合物7のマススペクトルは*m/z*295に分子イオンピークを示し、分子内に窒素原子を奇数個含むことを示唆した。IRスペクトルは3600-2400 $\text{cm}^{-1}$ に水酸基およびN Hによる幅広い吸収ならびに1695 $\text{cm}^{-1}$ にカルボニルによる吸収を示した。UVスペクトルは207, 235, 265, 278, 286, 311および390nmに極大吸収を示した。NMRスペクトルは $\delta$  10.25および10.78に水酸基およびN Hによるsinglet,  $\delta$  7.14および7.70に孤立した2個のaromatic protonによるsinglet,  $\delta$  4.06にmethoxyl基によるsingletならびに $\delta$  9.09, 7.97および7.48-8.10に4個の隣接したaromatic protonによる複雑なシグナルを示した。

以上の結果から、化合物7はすでに本植物の茎から単離されているaristololactam AIIと推

定し、物理定数および各スペクトルデータを文献値<sup>10)</sup>と比較した結果一致したので、7を aristololactam AIIと同定した。

化合物6のマススペクトルは $m/z$ 309に分子イオンピークを示し、分子内に窒素原子を奇数個含むことを示唆した。UVスペクトルは239, 286, 293および415nmに典型的な aristolactam誘導体<sup>11)</sup>による極大吸収を示した。IRスペクトルは3600–2400および1650 $cm^{-1}$ にCOOHによる吸収および1620 $cm^{-1}$ に水素結合したカルボニル基による吸収を示した。また、水酸基の吸収はCOOHによる吸収のため明確には観測されなかったが、UVスペクトルにおいて、NaOHを添加するとスペクトルに深色シフトが観測されたことから、COOH以外にも水酸基が存在することが示された。さらに、NMRスペクトルは $\delta$  4.03に1個のmethoxyl基によるsingletを示した。以上の結果から、6は1個のCOOH, 1個の水酸基および1個のmethoxyl基を有した aristolactam誘導体であることが示唆された。NMRスペクトルは $\delta$  9.02, 7.90および7.45–7.70に隣接した4個のaromatic protonによる複雑なシグナルを示し、化合物7と同様に phenanthrene環のC環には置換基が存在しないことを示した。また、 $\delta$  7.22に9位のaromatic protonに帰属されるsingletが観測されたことより、COOH, 水酸基およびmethoxyl基の結合位置は2, 3および4位のいずれかであることが示唆された。化合物6のUVスペクトルを7のスペクトルと比較すると、7で観測された390nmの極大吸収が、6では415nmで観測された。この深色移動は、すでにbenzochromone誘導体<sup>12)</sup>の場合に知られているように、ラクタムカルボニルの酸素原子とラクタムカルボニル基の炭素原子に対してペリ位に存在する水酸基との間の分子内水素結合によるためと推定された。従って、水酸基の結合位置は2位と推定された。また、マススペクトルにおいて、 $m/z$ 291に分子イオンからの脱水による強いフラグメントイオン  $[M-18]^+$ が観測されたことより、COOHと水酸基は隣接した位置に存在している<sup>13)</sup>ことが示唆された。従って、COOHおよびmethoxyl基の結合位置は3および4位とそれぞれ推定された。

以上の結果から、化合物6を10-amino-2-hydroxy-4-methoxyphenanthrene-1,3-dicarboxylic acid lactam (aristololactam DII)と推定し、物理定数および各種スペクトルデータを文献値<sup>11)</sup>と比較した結果一致したので6を aristololactam DIIと同定した。

化合物5のUVスペクトルは243, 295, 303, 314および445nmに極大吸収を示し、5も7および6と同様な骨格を有していることを示唆した。IRスペクトルは3600–2400 $cm^{-1}$ に水酸基による幅広い吸収、1675および1655 $cm^{-1}$ に2個のカルボニル基による吸収を示した。マススペクトルは $m/z$ 293に分子イオンピークを示し、窒素原子を奇数個含むことを示唆した。さらに、 $m/z$ 265, 250および222にそれぞれ  $[M-CO]^+$ ,  $[M-CO-Me]^+$ および  $[M-2CO-Me]^+$ によるフラグメントイオンピークを示した。NMRスペクトルは $\delta$  12.05および10.77にそれぞれNHおよび水酸基によるsinglet,  $\delta$  8.10および7.52にそれぞれ孤立した1個のaromatic protonによるsingletならびに $\delta$  9.25および7.15–7.95にそれぞれ隣接した4個のaromatic protonによる複雑なシグナルを示した。

以上の結果から、5をこれまでに本植物の茎より単離されている2-hydroxy-1-methoxy-4,5-dioxo-6,7-dehydroorphineと推定し、物理定数および各種スペクトルデータを文献値<sup>13)</sup>と比較した結果一致した。

化合物8のUVスペクトルは256, 295, 328, 355および374nmにphenanthrene誘導体<sup>14)</sup>に特徴的な極大吸収を示した。IRスペクトルは3600–2400および1670 $cm^{-1}$ にCOOHによる吸収を示した。NMRスペクトルは $\delta$  3.99および6.40にそれぞれmethoxyl基およびmethylenedioxy基によるsingletを示した。これらの結果から、8は1個のCOOH, 1個のmethylenedioxy基および1個のmethoxyl基を有したphenanthrene誘導体であることが示唆された。さらに、NMRスペクトルは $\delta$  7.86に孤立した1個のaromatic protonによるsinglet,  $\delta$  8.82および8.03にそれぞれ隣接したaromatic protonによるdoublet ( $J=10$  Hz)および $\delta$  7.17, 7.56および8.62にそれぞれ

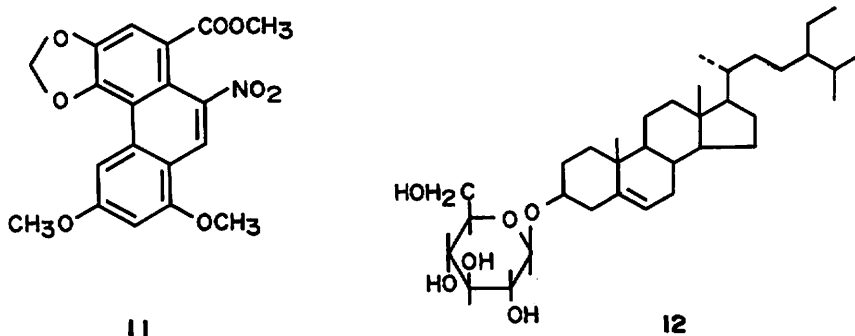


3個の隣接したaromatic protonによるシグナルを示し、9のスペクトルとの比較からCOOH, methylenedioxy基およびmethoxyl基の結合位置は1, 3と4および8位に決定された。

以上の結果から、8を3,4-methylenedioxy-8-methoxyphenanthrene-1-carboxylic acidと推定し、物理定数および各種スペクトルデータを文献値<sup>15)</sup>と比較した結果一致した。

#### 中性・塩基性画分の成分

中性および塩基性画分をシリカゲルカラムクロマトグラフし、化合物11および12を得た。それぞれの化合物にはTLCにおいて極性が増加する順に番号を付けた。



化合物11のUVスペクトルは9のスペクトルと類似し、IRスペクトルは1720および1155  $\text{cm}^{-1}$ にエステルによる特性吸収、1520および1325  $\text{cm}^{-1}$ にNO<sub>2</sub>による吸収をそれぞれ示した。マススペクトルはm/z 385に分子イオンピークを示し、窒素原子を奇数個含むことを示した。NMRスペクトルは $\delta$  7.74および8.66に孤立したaromatic protonによるsinglet、 $\delta$  6.28にmethylenedioxy基によるsinglet、 $\delta$  3.84にmethoxycarbonyl基のmethyl protonによるsingletならびに $\delta$  3.94および3.96に2個のmethoxyl基によるsingletを示した。これらの結果から、11は2個のmethoxyl基を有したaristolochic acid methyl ester誘導体であることが示唆された。NMRスペクトルにおいて、 $\delta$  8.06および6.64のdoublet (J=2 Hz)は互いにメタ位に結合したaromatic protonによるシグナルで、その化学シフト値から5位および7位のprotonに帰属される。従って、2個のmethoxyl基の結合位置はそれぞれ6および8位に決定された。

以上の結果から、11を3,4-methylenedioxy-6,8-dimethoxy-10-nitro-1-phenanthroic acid methyl ester (aristolochic acid IV methyl ester)と推定し、物理定数および各種スペクトルデータを文献値<sup>16)</sup>と比較した結果一致した。

化合物12は、Liebermann-Burchard反応に陽性でその色調変化(青→汚緑)からsteroidと推定された。IRスペクトルは3600-3100  $\text{cm}^{-1}$ および1150-990  $\text{cm}^{-1}$ にそれぞれO-HおよびC-Oによる幅広い吸収を示し、12が配糖体であることを示唆した。化合物12を加水分解するとsitosterolとD-glucoseを与えた。

以上の結果から、12をすでに本植物の葉から単離したsitosterol- $\beta$ -D-glucosideと推定し、12の物理定数および各種スペクトルを標品のそれらと直接比較した結果一致したので、12をsitosterol- $\beta$ -D-glucosideと同定した。

#### 実験

融点は柳本MP-S3型で測定し、温度補正は行なわなかった。UVスペクトルは日立100-50形ダブルビーム分光光度計、IRスペクトルは日本分光A-302型分光光度計、マススペクトルは日

立RMU-6L型および日立M-2500形質量分析計を用いてそれぞれ記録した。NMRスペクトルは日立R-24型 (60 MHz) およびR-1900形 (90MHz) を用いて記録し、スペクトルデータはTMSを内部基準として表示した。

**抽出および分離.** 1989年8月沖縄県糸満市で採集したリュウキュウマノスズクサの新鮮根 (5.4 kg) を自然乾燥 (乾燥重量 2.3 kg) させ、粉碎後、約2ヶ月間メタノール (14ℓ×2回) に浸漬した。このメタノール抽出液をそのままヘキサン (3ℓ) で分配し、ヘキサン可溶部を得た。ヘキサン可溶部をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム~アセトン) で分画し、クロロホルム溶出部から1 (200mg) および2 (60mg) を得た。一方、残りのメタノール抽出液を濃縮して得られたタール状物質を5%炭酸ナトリウム水溶液とジエチルエーテルで分配した。水層部を希塩酸で酸性にした後、クロロホルム (1ℓ×5回) で抽出した。クロロホルム抽出液を減圧下で濃縮して得られたタール状物質をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム~メタノール) で分画し、クロロホルム~メタノール (4:1) 溶出部から化合物3~10の混合物を得た。この混合物をさらにシリカゲルTLCおよび再結晶法で分離・精製し、3 (33mg,  $R_f$  0.66 [CHCl<sub>3</sub>-MeOH (4:1)]), 4 (16mg,  $R_f$  0.60), 5 (10mg,  $R_f$  0.58), 6 (10mg,  $R_f$  0.54), 7 (10mg,  $R_f$  0.54), 8 (10mg,  $R_f$  0.44), 9 (420mg,  $R_f$  0.33), 10 (50mg,  $R_f$  0.33)を得た。さらに、ジエチルエーテル層部をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム~メタノール) で分画し、クロロホルム~メタノール (9:1) 溶出部から11 (6mg) および12 (196mg) を得た。

**Aristolactone (1).** 無色針状晶, mp 108-110°C (hexane); IR (KBr) 1730 ( $\alpha, \beta$ -不飽和C=O), 1219および1065 cm<sup>-1</sup> [C(=O)-O]; <sup>1</sup>Hおよび<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) Table 1を見よ; MS (70 eV) m/z (rel intensity) 232 (M<sup>+</sup>, 4), 137 (7), 136 (5), 69 (30), 29 (100), HRMS m/z M<sup>+</sup> 232.1847.

**Sitosterol (2).** 無色針状晶, mp 135-136°C (MeOH); IR (KBr) 3400 (OH), 2940, 1460, 1380, 1050 cm<sup>-1</sup> (C-O); MS (70 eV) m/z (rel intensity) 414 (M<sup>+</sup>, 65), 399 (15), 396 (29), 43 (100).

**Mansonone G (3).** 赤色針状晶, mp 201-202°C (CHCl<sub>3</sub>); UV (MeOH) 216 (log  $\epsilon$  4.36), 240 (4.04), 274 (4.26), 410 nm (3.82); IR (KBr) 3250 (OH), 1655および1640 cm<sup>-1</sup> (quinonoid C=O); <sup>1</sup>Hおよび<sup>13</sup>C NMR [(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO] Table 2を見よ; MS (70 eV) m/z (rel intensity) 246 ([M+2]<sup>+</sup>, 3), 245 ([M+1]<sup>+</sup>, 2), 244 (M<sup>+</sup>, 9), 229 (13), 216 (58), 201 (100), 173 (6), 元素分析値: C, 73.52; H, 6.73%.

**Mansonone G monomethyl ether (3a).** 15 mgの3を10mlのアセトンに溶かした溶液に210mgのK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>と0.2 mlの(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を加え、8時間加熱還流した。反応溶液に水を加え酢酸エチルで抽出し、酢酸エチル層を水、続いて10% NaHCO<sub>3</sub>水溶液、さらに水で洗浄した。酢酸溶液を無水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥後、濃縮し、得られた液体をシリカゲルカラムクロマトグラフ (展開溶媒: benzene) し、11 mgの3aを得た、黄色油状, IR (KBr) 1655および1640 cm<sup>-1</sup> (C=O); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 1.37 (6H, d, J=7.0 Hz), 2.06 (3H, d, J=1.3 Hz), 2.64 (3H, s), 3.60 (1H, sept, J=7.0 Hz), 3.90 (3H, s), 6.61 (1H, s), 7.70 (1H, q, J=1.3 Hz).

**化合物3aのquinoxaline誘導体 (3b).** 7 mgの3aを1 mlの酢酸に溶かした溶液に16 mgの $\sigma$ -phenylenediamineを加え、95°Cで2時間加熱した後、一晩、室温で放置した。反応液に水を加え、酢酸エチルで抽出し、酢酸エチル層を水で数回洗浄した。酢酸エチル溶液を無水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥後、濃縮した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフ (展開溶媒: CHCl<sub>3</sub>) し、6 mgの3bを得た、黄色針状晶, mp 152-153°C (EtOAc), <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 1.52 (6H, d, J=7.0 Hz), 2.87 (3H, d, J=1.1 Hz), 3.39 (3H, s), 4.09 (1H, sept, J=

7.0 Hz), 4.00 (3H, s), 7.14 (1H, s), 7.64-7.90 (2H, m), 8.28 (1H, q, J=1.1 Hz), 8.18-8.38 (2H, m); MS (70 eV)  $m/z$  (rel intensity) 330 ( $M^+$ , 80), 315 (100); HRMS  $m/z$  330.1706.

**Dehydrooxoperezinone (4).** 赤色針状晶, mp > 300 °C (MeOH), UV (MeOH) 206 (log  $\epsilon$  4.21), 219 (4.22), 271 (4.27), 298 (4.28), 364 (4.09), 438 nm (3.92); IR (KBr) 3250 (OH), 1690および1640  $cm^{-1}$  (quinonoid C=O);  $^1H$ および $^{13}C$  NMR [( $CD_3$ ) $_2$ SO] Table 2を見よ; MS (70 eV)  $m/z$  (rel intensity) 258 ( $M^+$ , 45), 243 (46), 230 (50), 215 (54), 203 (16), 201 (16), 187 (60), 128 (27), 115 (52), 91 (48), 77 (37), 43 (100). HRMS  $m/z$  258.0918.

**Dehydrooxoperezinone monomethyl ether (4a).** 3の場合と同様な方法で, 10mgの4, 140mgの $K_2CO_3$ および0.2mlの $(CH_3)_2SO_4$ を10mlのアセトン中で反応させ, 得られた反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフ (展開溶媒:  $CHCl_3$ ) し, 8mgの4aを得た, 黄色針状晶, mp 252-253°C ( $CHCl_3$ ), IR (KBr) 1690および1640  $cm^{-1}$  (C=O);  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ =1.74 (6H, s), 1.94 (3H, s), 2.72 (3H, s), 3.97 (3H, s), 6.68 (1H, s); MS (70 eV)  $m/z$  (rel intensity) 272 ( $M^+$ , 100), 257 (15), 244 (85), 229 (47), 215 (14), 201 (50); HRMS  $m/z$  272.1056.

化合物4aのquinoxaline誘導体(4b). 3aの場合と同様な方法で, 7mgの4aおよび24mgの $o$ -phenylenediamineを1mlの酢酸中で反応させ, 得られた反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフ (展開溶媒:  $CHCl_3$ ) し, 5mgの4bを得た, 黄色針状晶, mp 254-255 °C (EtOAc),  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ =1.84 (6H, s), 2.61 (3H, s), 3.30 (3H, s), 4.01 (3H, s), 7.06 (1H, s), 7.62-7.82 (2H, m), 8.12-8.28 (2H, m); MS (70 eV)  $m/z$  (rel intensity) 344 ( $M^+$ , 100); HRMS  $m/z$  344.1524.

**2-Hydroxy-1-methoxy-4,5-dioxo-6,7-dehydroaporphine (5).** 茶色針状晶, mp > 300 °C (MeOH), UV (MeOH) 243 (log  $\epsilon$  4.62), 295 (4.12), 303 (4.20), 314 (4.19), 445 nm (4.17); UV (MeOH+NaOH) 237 (4.64), 254 (4.59), 316 (4.21), 325 (4.21), 328 (4.20), 495 nm (4.09); IR (KBr) 3600-2400 (OHおよびNH), 1675および1655  $cm^{-1}$  ( $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和C=O); NMR [( $CD_3$ ) $_2$ SO]  $\delta$ =4.07 (3H, s, 1-OMe), 7.15-7.95 (3H, m, 8, 9および10-H), 7.52 (1H, s, 3-H), 8.10 (1H, s, 3-H), 9.25 (1H, m, 11-H), 10.77 (1H, s, OH), 12.05 (1H, s, NH); MS (70 eV)  $m/z$  (rel intensity) 293 ( $M^+$ , 100), 265 (62), 250 (87), 222 (38), 166 (55), 139 (40).

**Aristololactam DII (6).** 茶色針状晶, mp 292-294 °C (MeOH), UV (MeOH) 239 (log  $\epsilon$  4.46), 277 (sh, 4.47), 286 (4.48), 293 (4.48), 415 nm (3.97); UV (MeOH+NaOH) 255 (4.49), 291 (4.47), 423 nm (4.05); UV (MeOH+ $AlCl_3$ +HCl) 240 (4.39), 289 (4.49), 440 (4.12), 463 nm (4.10); IR (KBr) 3600-2400 (OHおよびNH), 1650 (C=O), 1620  $cm^{-1}$  (水素結合C=O); NMR [( $CD_3$ ) $_2$ SO]  $\delta$ =4.03 (3H, s, 3-OMe), 7.22 (1H, s, 9-H), 7.45-7.70 (2H, m, 6および7-H), 7.90 (1H, m, 8-H), 9.02 (1H, m, 5-H); MS (70eV)  $m/z$  (rel intensity) 309 ( $M^+$ , 31), 291 (46), 263 (29), 248 (61), 235 (20), 164 (100).

**Aristololactam AII (7).** 黄色粉末, mp 274-275 °C (decomp.) (MeOH), UV (MeOH) 207 (log  $\epsilon$  4.51), 235 (4.63), 265 (4.55), 278 (4.59), 286 (4.58), 311 (4.09), 390 nm (4.02); UV (MeOH+NaOH) 249 (4.63), 287 (4.52), 300 (4.37), 332 (4.03), 416 nm (4.04); IR (KBr) 3600-2400 (OHおよびNH), 1695  $cm^{-1}$  (C=O); NMR [( $CD_3$ ) $_2$ SO]  $\delta$ =4.06 (3H, s, 4-OMe), 7.14 (1H, s, 9-H), 7.48-8.10 (2H, m, 6および7-H), 7.70 (1H, s, 2-H), 7.97 (1H, m, 8-H), 9.09 (1H, m, 5-H), 10.25 (1H, s, OH), 10.78 (1H, s, NH); MS (70eV)  $m/z$  (rel intensity) 295 ( $M^+$ , 13), 280 (8), 277 (16), 265 (100), 250 (63), 234 (8),

222 (30), 166 (33), 139 (36).

**3,4-Methylenedioxy-8-methoxyphenanthrene-1-carboxylic acid (8).** 茶色針状晶, mp 280.5°C (decomp.) (MeOH), UV (EtOH) 245 (log  $\epsilon$  4.46), 256 (4.45), 295 (4.07), 328 (4.01), 355 (3.58), 374 nm (3.58); IR (KBr) 3600-2400 (OH), 1670  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  = 3.99 (3H, s, OMe), 6.40 (2H, s,  $-\text{OCH}_2\text{O}-$ ), 7.17 (1H, d,  $J=8$  Hz), 7.56 (1H, t,  $J=8$  Hz), 7.86 (1H, s), 8.03 (1H, d,  $J=10$  Hz), 8.62 (1H, d,  $J=8$  Hz), 8.82 (1H, d,  $J=10$  Hz); MS (70eV)  $m/z$  (rel intensity) 296 ( $M^+$ , 100), 281 (26), 266 (7), 253 (5), 251 (3), 148 (9), 139 (8).

**Aristolochic acid I (9).** 黄色針状晶, mp 268-271 °C (decomp.) (EtOH), UV (EtOH) 222 (log  $\epsilon$  4.41), 249 (4.40), 317 (4.14), 390 nm (3.87); IR, NMRおよびMSは葉から単離したaristolochic acid I<sup>11</sup>のそれらと直接比較した結果一致した。

**Aristolochic acid II (10).** 黄色針状晶, mp 268 °C (MeOH); IR (KBr) 3400-2400 (OH), 1680 (C=O), 1525および1345  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ); NMR [ $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ]  $\delta$  = 6.40 (2H, s,  $-\text{OCH}_2\text{O}-$ ), 7.74 (1H, s, 2-H), 7.60-8.15 (3H, m, 6, 7および8-H), 8.30 (1H, s, 9-H), 9.02 (1H, s, 5-H), MS (70eV) 311 ( $M^+$ , 1), 294 (12), 280 (10), 265 (100).

**Aristolochic acid IV methyl ester (11).** 黄色針状晶, mp 242-244 °C (MeOH), UV (EtOH) 222 (log  $\epsilon$  4.32), 242 (4.27), 255 (4.26), 324 (3.18), 400 nm (3.73); IR (KBr) 1720および1155 (エステル), 1520および1325 $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ); NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 3.84 (3H, s,  $\text{COOCH}_3$ ), 3.94 (3H, s, 6- $\text{OCH}_3$ ), 3.96 (3H, s, 8- $\text{OCH}_3$ ), 6.28 (2H, s,  $-\text{OCH}_2\text{O}-$ ), 6.64 (1H, d,  $J=2$  Hz, 7-H), 7.74 (1H, s, 2-H), 8.06 (1H, d,  $J=2$  Hz, 5-H), 8.66 (1H, s, 9-H); MS (70eV)  $m/z$  (rel intensity) 385 ( $M^+$ , 35), 339 (100), 324 (77), 309 (30), 296 (19), 281 (14), 266 (24).

**Sitosterol- $\beta$ -D-glucoside (12).** 白色粉末, mp 278-281 °C (MeOH), IR (KBr) 3600-3100 (OH), 1150-900  $\text{cm}^{-1}$  (C-O); MS (70eV)  $m/z$  (rel intensity) 414 (20), 396 (100).

化合物12の加水分解. 化合物12 (40mg) を10mlの1-butanolに溶かし, 3mlの2M硫酸を加えて2時間湯浴上で加熱した. 反応液に水を加え $\text{Na}_2\text{CO}_3$ で中和後, クロロホルムで抽出し, クロロホルム層からsitosterolを得た. 水層は減圧下で乾固した後, アニリン-フタル酸発色試薬を用いて分析TLC [シリカゲル, 1-butanol-pyridine- $\text{H}_2\text{O}$  (8:1:1)] を行ない, D-glucoseを確認した.

謝辞—500MHzの<sup>1</sup>Hおよび125MHzの<sup>13</sup>C NMRスペクトルを測定していただいた広島大学機器分析センターならびに400MHzの<sup>1</sup>Hおよび100MHzの<sup>13</sup>C NMRスペクトルの測定と元素分析をしていただいた九州大学機能物質科学研究所の又賀駿太郎博士に感謝いたします. さらに, 本論文の執筆に当たりご助言をいただいた琉球大学理学部の金城昭夫教授に感謝いたします.

また, 本研究は平成2年度教育研究学内特別経費および平成3年度科学研究費補助金 (課題番号03740289) を用いて行なった.

## 文 献

- 1) Higa, M., Yogi, S., and Hokama, K., *Bull. College Sci. Univ. Ryukyus*, **43**, 53 (1987).
- 2) Mizuno, M., Oka, M., Iinuma, M., and Tanaka T., *J. Nat. Prod.*, **53**, 179 (1990).
- 3) Haan, J. W. and Ven, L. J. M., *Org. Magn. Reson.*, **5**, 147 (1973).
- 4) Lange, G. L. and Galatsis, P., *J. Org. Chem.*, **49**, 178 (1984).
- 5) Tanaka, N., Yasue, M., and Imamura, H., *Tetrahedron Lett.*, **1966**, 2767.
- 6) 菅 隆幸, 吉岡隆充, 太田伸二, 有機合成化学協会誌, **46**, 12 (1988).
- 7) Dumas, M. T., Strunz, G. M., Hubbes, M., and Jeng, R. S., *Experientia*, **39** (1983).
- 8) Joseph-Nathan, P., Reyes, J., and Gonzalez, Ma. P., *Tetrahedron*, **24**, 4007 (1968).

- 9) Nishida, R. and Fukami, H., *J. Chem. Ecol.*, 15, 2549 (1989).
- 10) Crohare, R., *Phytochemistry*, 13, 1957 (1974).
- 11) Priestap, H. A., *Phytochemistry*, 24, 3035 (1985).
- 12) Fukushima, S., Akahori, Y., and Ueno, A., *Chem. Pharm. Bull.*, 12, 36 (1964).
- 13) Achari, B., *Hetrocycles*, 19, 1203 (1982).
- 14) 伊藤一男, 薬学雑誌, 92, 92 (1972).
- 15) 何林興, 植物学報, 29, 197 (1987).
- 16) 周法興, 薬学学報, 16, 638 (1981).