

ヒュウガトウキ (*Angelica furcijuga* Kitagawa)

葉および茎の分離・分析

松下 洋一¹⁾・菅本 和寛²⁾・松井 隆尚³⁾・藤原 将智⁴⁾**Isolation and Analysis of Components of Hyugatouki (*Angelica furcijuga* Kitagawa) Leaves and Stems**

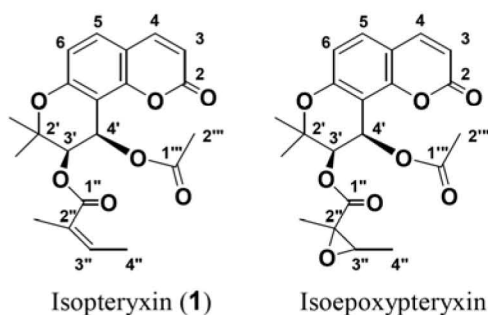
Yoh-ichi MATSUSHITA, Kazuhiro SUGAMOTO, Takanao MATSUI, Masatomo FUJIWARA

Abstract

Anjelica furcijuga Kitagawa is indigenous to japan and the whole plant has been used as a Japanese folk medicine for the treatment of hepatopathy, allergosis, inflammation, and hypertension. Two coumarins, Isopteryxin (**1**) and Isoepoxypteryxin (**2**), were isolated from the methanol extracts of both leaves and stems of *Anjelica furcijuga* Kitagawa in Miyazaki.

Key words:Hyugatouki (*Angelica furcijuga* kitagawa). Methanol extract, Isopteryxin, Isoepoxypteryxin.**1. 緒言**

ヒュウガトウキ (*Angelica furcijuga* Kitagawa)は、宮崎県北の伝統的な薬用野菜であり、血液改善や血糖値低下など成人病予防に効果があるとして地元で食されてきた。また、ヒュウガトウキには図1に示す Isopteryxin (**1**)や Isoepoxypteryxin (**2**)などのクマリン類が存在することが既に報告されている¹⁻³⁾。本研究では、このヒュウガトウキ葉および茎の成分の分離・分析を目的に研究を行った。

Fig1. Coumarins from *Angelica furcijuga* Kitagawa.**2. 実験****2.1 試料、試薬および測定機器**

宮崎県高千穂産ヒュウガトウキ(2007年3月28日採取)を根、茎、葉の各部位に分けた。ヒュウガトウキ葉および茎を 50 °C の温風乾燥機に入れ、4 日間乾燥した。乾燥した茎と葉をワンダーブレンダー WB-1 (大阪ケミカル株式会社) で粉末状にしたのち抽出に用いた。試料の含水率は、ケット式赤外水

1) 宮崎大学工学部物質環境化学科准教授

2) 宮崎大学工学部物質環境化学科助教

3) 宮崎大学工学部物質環境化学科教授

4) 宮崎大学大学院工学研究科物質環境化学専攻院生

分測定器 F-1A (Kett Electric Laboratory)により重量減少から求め、葉は 4.9%、茎は 4.4%であった。

遠心分離機 H-103N (国産化学)を溶媒抽出分画に用いた。シリカゲル BM-300 (破碎型、富士シリシア)をカラムクロマトグラフィーに用いた。薄層クロマトグラフィー (TLC) プレートシリカゲル 60F₂₅₄ (20×20 cm, メルクジャパン)を TLC 分析に使用した。分取薄層クロマトグラフィープレート 60F₂₅₄, 1 mm (20×20 cm, メルクジャパン)を用いて分離した。¹H および ¹³C 核磁気共鳴(¹H-NMR および ¹³C-NMR)スペクトルは、Bruker AV-400M (400 MHz および 100 MHz)で測定した。

2.2 ヒュウガトウキ葉および茎のメタノール抽出物の成分分離

2.2.1 ヒュウガトウキ葉の溶媒抽出分離

宮崎県高千穂産ヒュウガトウキ葉粉末 50 g をメタノールで 3 時間加熱還流し成分を抽出した。抽出後吸引ろ過し、メタノール抽出液を減圧下で溶媒留去した。試料は繰り返し抽出し、以上の操作を計 4 回行った。暗緑色粘性固体のメタノール抽出物 17.1 g を得た。メタノール抽出物 17.1 g を蒸留水 200 cm³ に溶解し、次いで酢酸エチル 200 cm³ を加えた。30 分間攪拌し分液した。下層の水層は凍結乾燥を行い、ヒュウガトウキ葉部メタノール抽出物水可溶物 9.7 g を得た。上層の酢酸エチル層は、無水硫酸ナトリウムを加え約 30 分間放置し、ろ過し減圧下で溶媒を留去し、ヒュウガトウキ葉部メタノール抽出物酢酸エチル可溶物 4.7 g を得た。

2.2.3 ヒュウガトウキ茎の溶媒抽出分離

宮崎県高千穂産ヒュウガトウキ茎 100 g をメタノールで 3 時間加熱還流し成分を抽出した。抽出後吸引ろ過し、メタノール抽出液を減圧下で溶媒留去した。試料は繰り返し抽出し、以上の操作を計 4 回行った。暗緑色粘性固体のメタノール抽出物 47.7 g を得た。メタノール抽出物 47.7 g を 2 つの遠心管に分け、酢酸エチルを 50 cm³ ずつ加え、遠心分離機

(2500 rpm、10 分間)で遠心分離を行った。デカンテーションで酢酸エチル層を分離した。残った沈殿物は再び同容量の酢酸エチルを加えて、攪拌混合後遠心分離した。この溶媒分画操作を合計 5 回繰り返した。合わせた酢酸エチル層は、減圧下で溶媒を留去し、ヒュウガトウキ茎部メタノール抽出物酢酸エチル可溶物 5.4 g を得た。酢酸エチル不溶部は常温で放置し十分に乾燥させ、ヒュウガトウキ茎部メタノール抽出物酢酸エチル不溶物 32.18 g を得た。

2.3 酢酸エチル分画物からのクマリン類の単離

2.3.1 ヒュウガトウキ葉部酢酸エチル可溶物からのクマリン類の単離

酢酸エチル可溶物 4.7 g をシリカゲル BW-300 94 g を用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離した。ヘキサン、ヘキサン：酢酸エチル=7:1~1:1、酢酸エチル、メタノールを溶離液とし、溶媒組成を変え順次溶出した。各溶出フラクションについて薄層クロマトグラフィー(TLC)、¹H-NMR、¹³C-NMR を行い含有成分を同定した。

シリカゲルカラムクロマトグラフィーのフラクション(Fr.)6 から暗緑色粘性固体 221 mg をジクロルメタン：ジエチルエーテル=7:1 で、PLC で分離し、Fr.6-1~6-4 を得た。Fr.6-3 25.6 mg を再度ヘキサン：ジクロルメタン=1:2 で PLC 分取し Fr.6-3-1~6-3-2 を得た。Fr.6-3-2 (9.5 mg)は単一成分となり、¹H-NMR および ¹³C-NMR 測定結果から Isopteryxin (1)と同定した。

Fr.7 から粘性固体 509 mg が得られた。シリカゲル 30 g を用いシリカゲルカラムクロマトグラフィーで再度分離した。ヘキサン、ヘキサン：酢酸エチル=1:2~2:1、酢酸エチル、メタノールを溶離液とし順次溶出した。ヘキサン：酢酸エチル=1:1 で分離した Fr.7-6 (72.8 mg)をジクロルメタン：ジエチルエーテル=4:1 で、PLC で分離し、分離した Fr.7-6-2 から単一成分として 40.3 mg を得た。¹H-NMR および ¹³C-NMR 測定結果から

Isoepoxypteryxin (**2**)と同一した。また Fr.7-7 (265 mg) をシリカゲル 15 g を用いシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離した。ジクロロメタン、ジクロロメタン：ジエチルエーテル=20：1～5：1、酢酸エチルを溶離液とし順次溶出した。Fr.7-7-9(58.1 mg) をクロロホルム：ジエチルエーテル=4：1 で、PLC で分離し、**2** (51.8 mg)を単離した。また、Fr.7-7-11、Fr.7-7-12 をジクロロメタン：ジエチルエーテル=4：1 で PLC で分離し、Fr.7-7-11 から **2** (35.2 mg)、Fr.7-7-12 から **2** (16.2 mg)を単離した。

2.3.2 ヒュウガトウキ茎部酢酸エチル可溶物からのクマリン類の単離

酢酸エチル可溶物 3.0 g をシリカゲル BW-300 60 g を用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離した。ヘキサン、ヘキサン：酢酸エチル=7：1～1：1、酢酸エチル、メタノールを溶離液とし、溶媒組成を変え順次溶出した。

ヘキサン：酢酸エチル=1：1 で得た Fr.6 (620 mg) をシリカゲル 30 g を用いて再度シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行った。ヘキサン：酢酸エチル=3：1、メタノールを溶離液とし順次溶出した。分離した Fr.6-7 から **2** (121 mg)、Fr.6-8 から同じく **2** (155 mg)を単離した。また Fr.6-6 (33.8 mg)をジクロロメタン：ジエチルエーテル=5：1 で PLC で、分離し Fr.6-6-1～6-6-3 を得た。Fr.6-6-2 (10.0 mg)を再度ヘキサン：酢酸エチル=1：1 で、PLC で分離し、**2** (4.8 mg)を単離した。

さらに、Fr.7 (286 mg)のうち 50 mg をジクロロメタン：ジエチルエーテル=4：1 で、PLC で分離し、**2** (13.6 mg)を単離した。

2.4 単離化合物のスペクトルデータ

2.3.1 および 2.3.2 で単離した化合物のスペクトルデータを以下に示す。

Isopteryxin (**1**)

無色ワックス状物; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ ppm 1.42, 1.48 (3H \times 2, s, H-2'), 1.87 (3H, br s, H-2''), 1.95 (3H, d, J=7 Hz, H-4'), 2.10 (3H, s, H-2'''), 5.39, (1H, d, J=5 Hz,

H-3') 6.56 (1H, d, J=5 Hz, H-4'), 6.13 (1H, q \times m, J=7 Hz, H-3''), 6.22 (1H, d, J=9.5 Hz, H-3), 7.68 (1H, d, J=9.5 Hz, H-4), 6.79 (1H, d, J=8.5 Hz, H-6), 7.35 (1H, d, J=8.5 Hz, H-5); $^{13}\text{C-NMR}$ δ ppm 15.71, 20.44, 20.61, 22.93, 24.89, 61.01, 69.78, 77.69, 107.05, 112.51, 113.14, 114.32, 126.97, 129.11, 139.68, 143.26, 153.99, 156.73, 159.87, 166.43, 169.79

Isoepoxypteryxin (**2**)

淡緑色ワックス状物; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ ppm 1.39 (3H, d, J=5.6 Hz, H-4''), 1.44, 1.48 (3H, s, H-2'), 1.57 (3H, s, H-2'''), 2.14 (3H, s, H-2'''), 3.07 (1H, q, J=5.6 Hz, H-3''), 5.40 (1H, d, J=5.0 Hz, H-3'), 6.59 (1H, d, J=5.0 Hz, H-4'), 6.25 (1H, d, J=9.4 Hz, H-3), 7.61 (1H, d, J=9.4 Hz, H-4), 6.82 (1H, J=8.5 Hz, H-6), 7.37 (1H, J=8.5 Hz, H-5); $^{13}\text{C-NMR}$ δ ppm 13.74, 19.25, 20.66, 22.72, 25.13, 59.54, 60.52, 60.70, 71.27, 77.44, 106.75, 112.60, 113.25, 114.40, 129.28, 143.28, 153.91, 156.53, 159.80, 168.90, 169.89

3. 結果および考察

宮崎県高千穂産ヒュウガトウキ葉粉末 50 g をメタノールで 3 時間加熱還流し成分を抽出し、メタノール抽出物 17.1 g を得た (Fig.2 (A))。メタノール抽出物 17.1 g に蒸留水 200 cm^3 と酢酸エチル 200 cm^3 を加え凍結乾燥を行いメタノール抽出物酢酸エチル可溶物 4.7 g を得た。酢酸エチル可溶物 4.7 g をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離し、Fr.6 から Isopteryxin (**1**) 9.5 mg を単離した。また Fr.7 から Isoepoxypteryxin (**2**) 198.3 mg を単離した。

宮崎県高千穂産ヒュウガトウキ茎粉末 100 g をメタノールで 3 時間加熱還流し成分を抽出した。メタノール抽出物 47.7 g を得た (Fig.2 (B))。メタノール抽出物 47.7 g に酢酸エチルを加え、可溶物と不溶物に分離し、酢酸エチル可溶物 5.4 g と酢酸エチル不溶物 32.2 g を得た。酢酸エチル可溶物 5.4 g のうち 3.0 g をシリカゲルカラムクロマトグラフィー

で分離し、Fr.6、Fr.7から **2** (294.2 mg)を単離した。

ヒュウガトウキ根部には Isopteryxin (**1**)と Isoepoxypteryxin (**2**)が含まれていることが既に報告されている³⁾。今回の実験によりヒュウガトウキ葉部・茎部にも同様の化合物を含有していることがわかった。

4. まとめ

- 1) 宮崎県高千穂産ヒュウガトウキ葉の酢酸エチル分画物 4.7g から **1** (9.5 mg)、**2** (198.3 mg)を単離した。
- 2) 宮崎県高千穂産ヒュウガトウキ茎の酢酸エチル分画物 3.0 g から **2** (294.2 mg)を単離した。

参考文献

- 1) H. Matsuda, T. Morikawa, T. Ohgushi, T. Ishiwada, N. Nishida, and M. Yoshikawa, Chem. Pharm. Bull., **53**, 387-392 (2005).
- 2) H. Matsuda, T. Murakami, N. Nishida, T. Kageura, and M. Yoshikawa, Chem. Pharm. Bull., **48**, 1429-1435 (2000).
- 3) H. Matsuda, T. Murakami, K. Ninomiya, I. Taguchida, N. Nishida, and M. Yoshikawa, Bioorg. Med. Chem., **8**,2191-2196 (1998).

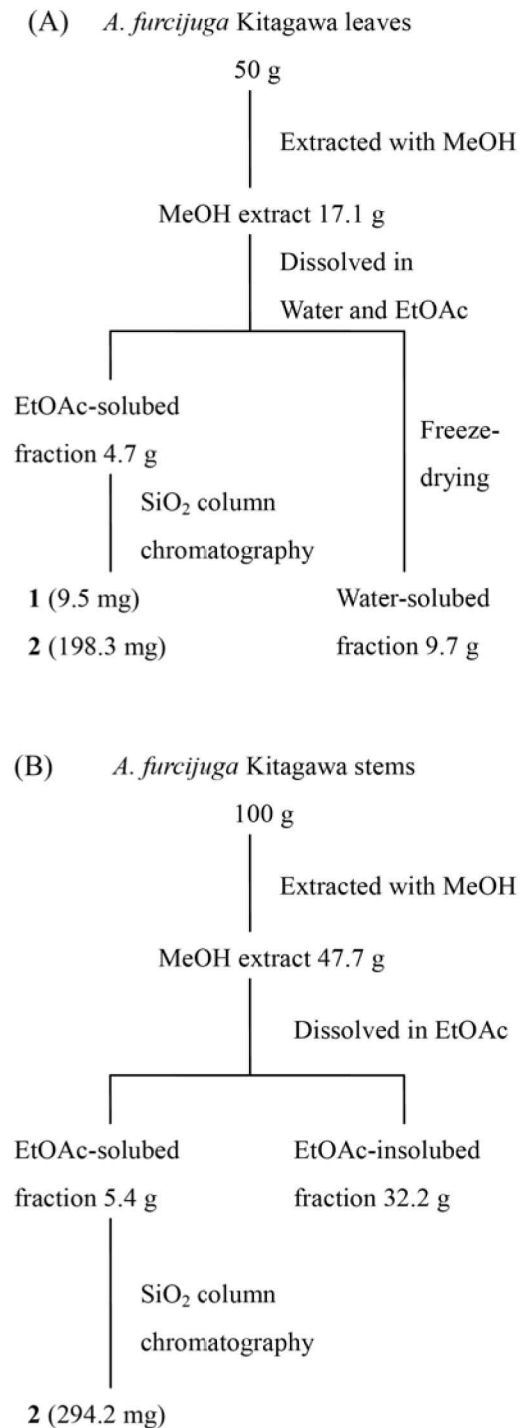


Fig.2 Isolation of components from leaves (A) and stems (B) of *A. furcijuga* Kitagawa.