

## 生薬「棕櫚葉」の生薬学的研究

江幡尚文, 近藤健児, 中島 薫, 寺林 進, 林 紘司, 岡田 稔, 丸野政雄  
榎ツムラ 中央研究所 300-11 茨城県稲敷郡阿見町吉原3586

### Pharmacognostical Studies on the Folk Medicine “Folium Trachycarpi” (棕櫚葉)

Naobumi EBATA, Kenji KONDO, Kaoru NAKAJIMA,  
Susumu TERABAYASHI, Koji HAYASHI,  
Minoru OKADA and Masao MARUNO

Central Research Laboratories, Tsumura & Co.,  
3586 Yoshiwara, Ami-machi, Inashiki-gun, Ibaraki, 300-11 JAPAN

(Received on May 11, 1994)

Anatomical and chemical features of the leaves of two species of the genus *Trachycarpus*, i. e., *T. fortunei* and *T. wagnerianus* were examined and compared with those of crude drug market samples called “Folium Trachycarpi” (棕櫚葉). (A) We described anatomical characteristics of the leaves of *T. fortunei* and *T. wagnerianus*. (B) From the polar fraction of methanolic extract of “Folium Trachycarpi”, one new compound, drummondol-9-*O*-glucoside (1), five flavonoids (2), (3), (4), (5), (6) and saponin (7a) were obtained. The structures of these compounds were determined as scolymoside (2), glucoaluteolin (3), chrysoeriol-7-*O*-rutinoside (4), tricrin-7-*O*-rutinoside (5), apigenin-7-*O*-rutinoside (6) and proto-Pb (7a), respectively, by spectroscopic methods (Fig. 2). (C) The leaves of *T. fortunei* and *T. wagnerianus*, and commercial “Shuroyo” showed similar features in anatomical and chemical characteristics. These findings suggest that commercial “Shuroyo” is identified as the leaves of *T. fortunei* and/or *T. wagnerianus*, and that leaves of these two species are able to be used equally as “Shuroyo”.

「棕櫚葉」は単味の煎液が高血圧の治療や中風の予後に、また紅花、白殭蚕などと配合して脳出血後の半身不随や流涎などに、あるいは黒焼きを止血の目的で用いるとされる。「棕櫚葉」はおもに日本で利用され、中国では花、果実、葉柄、葉鞘の繊維などを、高血圧の治療や止血に使用するとされている(大塚 1966, 難波 1980)。

本生薬の基原植物はヤシ科のシュロ *Trachycarpus fortunei* (Hook.) H. Wendl. またはトウジュロ *T. wagnerianus* Becc. とされる(難波 1980, 江蘇新医学院 1985, 中国医学科学院薬物

研究所等編 1984, 中華人民共和国衛生部薬典委員会編 1985, 原色中国本草図鑑編集委員会 1982, 陳 存仁 1982)。両者は、おもに成葉の葉身が垂れ下がるかどうかで区別されるが、乾燥葉や刻み生薬の場合には外部形態による基原植物の確認が不可能となっている。

今回、市場品「棕櫚葉」の基原を確認する目的で、栽培品シュロおよびトウジュロの葉、市場品「棕櫚葉」の形態的な調査を行った。また、市場品「棕櫚葉」の成分を検索した結果、既知の化合物6種と、新規テルペン配糖体1種を単離するこ

とができた。さらに、高速液体クロマトグラフ (HPLC) を用いて、栽培品のシュロ及びトウジュロの葉、市場品「棕櫚葉」のフラボンを分析したので報告する。

### 材料と方法

1. 実験材料：本研究に使用した材料の由来を Table 1 に示した。採集した葉は自然乾燥させたものを用いた。調査した市場品「棕櫚葉」は全て切断品であった。
2. 実験方法：1) 形態観察 各材料の外部形態および内部構造を観察した。採集品の内部構造の観察は葉身の中央部分について行い、各材料の横断切片および下面の表皮を光学顕微鏡で観察した。横断切片は凍結マイクロームを用いて作製した。各組織の細胞の大きさ、クチクラの厚さは顕微鏡下で接眼マイクロメーターを用いて測定した。
- 2) HPLC分析 試料の粉末約100mg を正確に秤量し、70%メタノールを加えて10mlとした後に、30分間の超音波抽出を行い、抽出液をメンブレンフィルターでろ過し、一定量を HPLC に注入した。分析は1試料につき3回行い、各化合物のピー

- ク面積にはインテグレーターの面積値を用いた。
- 3) TLC分析 試料の粉末約500mg をメタノール約2 ml で抽出し、抽出液を TLC プレートにスポットし、風乾後に展開した。
  3. 実験器具及び装置：1) HPLC分析 ポンプ：LC-10AD (SHIMADZU), UV 検出器：SPD-10AV (SHIMADZU) 検出波長350nm, インテグレーター：chromatocoder 11 (SIC), インジェクター：SIL-10A (SHIMADZU), カラム：YMC packed column A-312 (6mm i. d.×150mm), カラム温度：40°C, 移動相：0.1% phosphoric acid/[H<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>CN-THF (80:5:15)], 流速：1.0ml/min.
  - 2) TLC分析 薄層板：Kieselgel 60 F<sub>254</sub> 厚さ0.25 mm (Merck), 展開溶媒：CHCl<sub>3</sub>-MeOH-H<sub>2</sub>O (6:4:1), 検出：UV (波長254nm) 照射, 希硫酸または Ehrlich 試薬を噴霧後に加熱した。

### 外部形態および内部構造の観察結果

シュロおよびトウジュロの葉の外部形態および内部構造は基本的に以下のとおりであった (Fig. 1)。

Table 1. Sources of "Shuroyo" materials.

Materials	Localities
(1) <i>Trachycarpus fortunei</i>	
1) No. 11777	Cult. Ami, Ibaraki Pref. : 1991-7-8.
2) No. 11778	Cult. Tuchiura, Ibaraki Pref. : 1991-7-8.
3) No. 11779	Cult. Ushiku, Ibaraki Pref. : 1991-7-8.
4) No. 11780	Cult. Tuchiura, Ibaraki Pref. : 1991-7-8.
5)	Cult. Ryugasaki, Ibaraki Pref. : 1993-7-12.
(2) <i>T. wagnerianus</i>	
1) No. 11781	Cult. Ushiku, Ibaraki Pref. : 1991-7-8, 1993-7-19.
2) No. 11782	Cult. Tuchiura, Ibaraki Pref. : 1991-7-8.
3) No. 11784	Cult. Tuchiura, Ibaraki Pref. : 1991-7-10.
(3) Commercial "Shuroyo" (棕櫚葉)	
1) No. 11726	柴田 : 1991-3-25.
2) No. 11975	紀伊国屋 R1DY1G06A : 1991-11-1.
3) No. 11978	ウチダ 和漢薬 UMGNS : 1991-11-1.
4) No. 12193	柴田 2DK20-3 : 1992-4-24.
5) No. 12450	柴田 2GK23 : 1992-7-24.

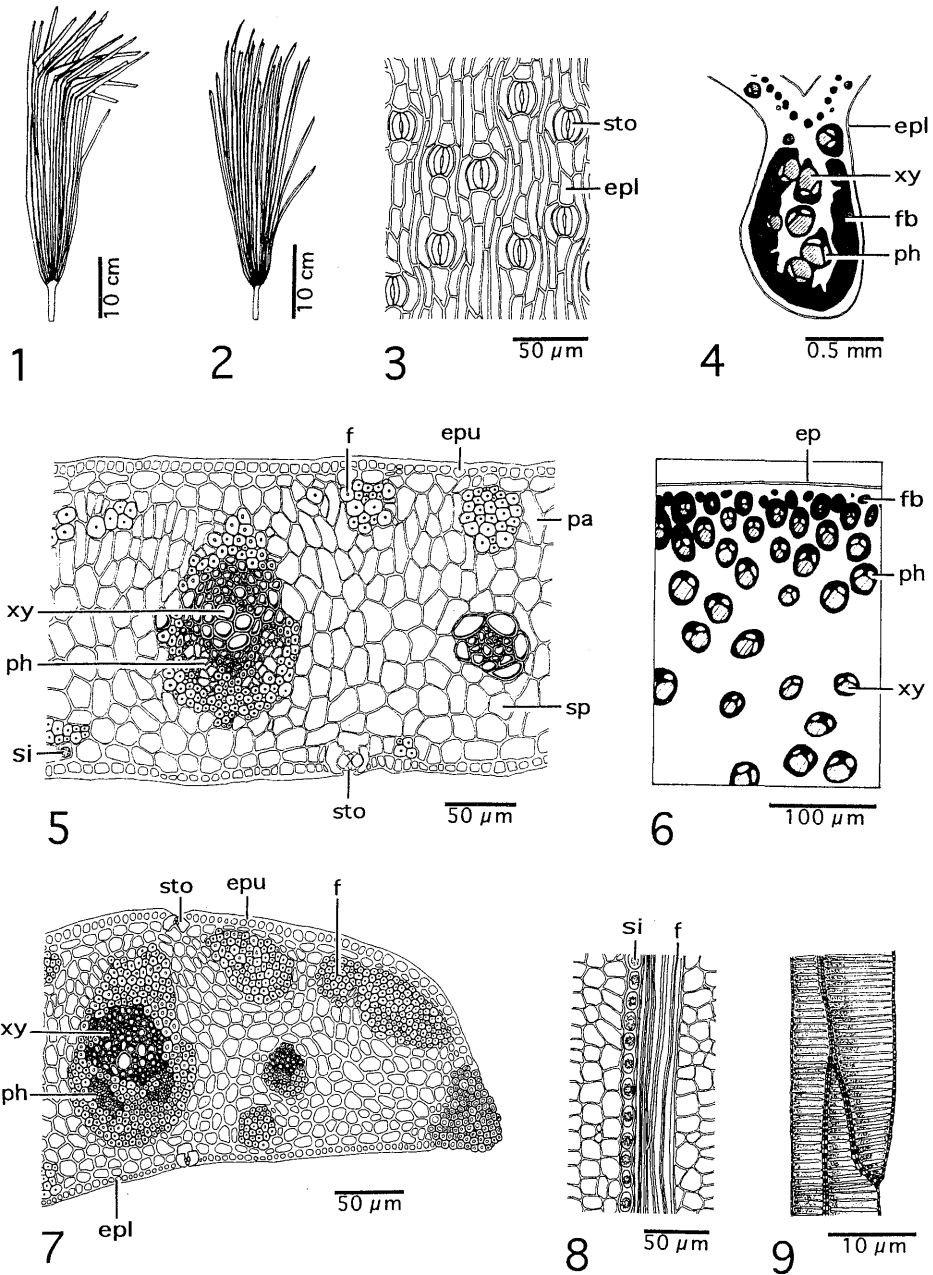


Fig. 1. Morphology and anatomy of *Trachycarpus fortunei* (Hook.) H. Wendl. (シュロ) and *T. wagnerianus* Becc. (トウジュロ). 1. A sketch of a leaf of *T. fortunei*. 2. A sketch of a leaf of *T. wagnerianus*. 3-9. Anatomical illustrations of a leaf of *T. fortunei*. 3. Epidermis of lower surface of lamina. 4. A transection of lamina at midrib region. 5. A transection of lamina at central region. 6. A transection of petiole. 7. A transection of lamina at marginal region. 8. A cell row containing silica bodies. 9. Tracheids. ep, epidermis. epl, epidermal cell of lower surface. equ, epidermal cell of upper surface. f, fibrous cell. fb, fiber bundle. pa, palisade tissue. ph, phloem. si, silica body. sp, spongy tissue. sto, stoma, xy, xylem.

シュロ *Trachycarpus fortunei* (Hook.) H. Wendl.

外部形態 扇状円形の葉を束ねた形を呈し、長さ40~80cmである。葉身は扇状に深裂し、裂片は線形で幅1.5~5cm、内折する。裂片の先は浅く2裂し、先端部が折れているものが多い。葉身は両面とも若干光沢があり、無毛、淡黄褐色から淡緑色を呈する。葉柄は質が堅く、上面は平坦で、下面は突起して稜形となる。葉柄の基部付近に歯牙と刺状突起がある。

内部構造 横切面：最外層はクチクラで覆われた1層の表皮からなり、順次、下皮、柵状組織、海綿状組織となる。クチクラの厚さは上面で1.3~2.8 $\mu$ m、下面で2.0~3.3 $\mu$ mである。表皮細胞は正方形、長方形、あるいは偏圧された形の小形の細胞で、上面および下面ともに放射方向径5~13 $\mu$ m、接線方向径5~13 $\mu$ mである。上面および下面表皮付近に3~30個の繊維細胞からなる繊維束が認められる。繊維細胞は円形、だ円形、多角形で径5~15 $\mu$ mである。表皮の内側は1~2層の柔細胞からなる下皮で、各細胞は正方形、長方形、だ円形である。下皮の内側は2~3層の柵状細胞からなる柵状組織である。柵状細胞は長方形、だ円形、多角形で放射方向径23~48 $\mu$ m、接線方向径8~18 $\mu$ mである。海綿状組織は7~9層の柔細胞からなり、柔細胞はだ円形ないしは多角形で長径13~33 $\mu$ m、短径10~28 $\mu$ mである。維管束は維管束鞘に包まれ、木部は仮道管と木部繊維からなる。維管束の仮道管はだ円形ないしは多角形で長径3~33 $\mu$ m、短径3~30 $\mu$ mである。

細胞内含有物としては、シュウ酸カルシウムの単晶および砂晶が認められ、単晶は径5 $\mu$ m以下である。また、下面表皮付近の繊維細胞と下面表皮の間に径8~10 $\mu$ mのケイ酸体を含む結晶細胞列が認められる。

表面視：表皮細胞は長方形で長径18~73 $\mu$ m、短径5~20 $\mu$ mである。気孔はだ円形で2個の副細胞が観察される。1mm<sup>2</sup>あたり257~295個の気孔が認められた (Table 2)。

トウジュロ *T. wagnerianus* Becc.

外部形態 扇状円形の葉を束ねた形を呈し、長さ25~60cmである。葉身は扇状に深裂し、裂片は線形で幅1.5~4cm、内折する。裂片の先は浅

く2裂し、先端部が折れ曲がらない。葉身は両面とも若干光沢があり、無毛、淡黄褐色から淡緑色を呈する。葉柄は質が堅く、上面は平坦で、下面は突起して稜形となる。葉柄の基部付近に歯牙と刺状突起がある。

内部構造 横切面：最外層はクチクラで覆われた1層の表皮からなり、順次、下皮、柵状組織、海綿状組織となる。クチクラの厚さは上面で2.5~3.8 $\mu$ m、下面で2.5~5.0 $\mu$ mである。表皮細胞は正方形、長方形、あるいは偏圧された形の小形の細胞で、上面表皮細胞は放射方向径8~15 $\mu$ m、接線方向径5~13 $\mu$ mであり、下面表皮細胞は放射方向径5~15 $\mu$ m、接線方向径5~15 $\mu$ mである。上面および下面表皮付近に3~30個の繊維細胞からなる繊維束が認められる。繊維細胞は円形、だ円形、多角形で径5~15 $\mu$ mである。表皮の内側は1~2層の柔細胞からなる下皮で、各細胞は正方形、長方形、だ円形である。下皮の内側は2~3層の柵状細胞からなる柵状組織で、柵状細胞は長方形、だ円形、多角形で放射方向径18~48 $\mu$ m、接線方向径10~18 $\mu$ mである。海綿状組織は7~9層の柔細胞からなり、柔細胞はだ円形ないしは多角形で長径15~43 $\mu$ m、短径13~35 $\mu$ mである。維管束は維管束鞘に包まれ、木部は仮道管と木部繊維からなる。維管束の仮道管はだ円形ないしは多角形で長径5~38 $\mu$ m、短径3~33 $\mu$ mである。

細胞内含有物としては、シュウ酸カルシウムの単晶および砂晶が認められ、単晶は径5 $\mu$ m以下である。また、下面表皮付近の繊維細胞と下面表皮の間に径8~10 $\mu$ mのケイ酸体を含む結晶細胞列が認められる。

表面視：表皮細胞は長方形で長径15~65 $\mu$ m、短径5~23 $\mu$ mである。気孔はだ円形で2個の副細胞が観察される。1mm<sup>2</sup>あたり258~313個の気孔が認められた (Table 2)。

市場品「棕櫚葉」

外部形態 長方形に刻まれ、長径5~20mm、短径3~5mm。両面無毛で、若干光沢があり、淡黄褐色から淡緑色を呈する。粉末状のものも含まれている。

内部構造 横切面：横切面の内部構造および細

Table 2. Anatomical characteristics of *Trachycarpus fortunei* and *T. wagnerianus*

		<i>T. fortunei</i>	<i>T. wagnerianus</i>
Transverse section			
Thickness of cuticula	(upper side) ( $\mu\text{m}$ )	1.3-2.8	2.5-3.8
	(lower side) ( $\mu\text{m}$ )	2.0-3.3	2.5-5.0
Diameter of epidermal cells			
(upper side)	radial ( $\mu\text{m}$ )	5-13	8-15
		5-13	5-13
	tangential ( $\mu\text{m}$ )	5-13	5-15
		5-13	5-15
Diameter of palisade parenchyma cells			
	radial ( $\mu\text{m}$ )	23-48	18-48
	tangential ( $\mu\text{m}$ )	8-18	10-18
Diameter of spongy parenchyma cells			
	long ( $\mu\text{m}$ )	13-33	15-43
	short ( $\mu\text{m}$ )	10-28	13-35
Cells number of fibre bundles			
		3-30	3-30
Diameter of fibre cells			
		5-15	5-15
Diameter of guard cells			
	radial ( $\mu\text{m}$ )	18-25	15-25
	tangential ( $\mu\text{m}$ )	13-23	13-20
Diameter of tracheids			
	long ( $\mu\text{m}$ )	3-33	5-38
	short ( $\mu\text{m}$ )	3-30	3-33
Diameter of sieve tubes			
	long ( $\mu\text{m}$ )	3-18	3-15
	short ( $\mu\text{m}$ )	3-13	3-13
Diameter of crystal			
	( $\mu\text{m}$ )	- 5	- 5
Diameter of silicas			
	( $\mu\text{m}$ )	8-10	8-10
Surface of lower side leaf epidermis			
Diameter of epidermal cells	long ( $\mu\text{m}$ )	18-73	15-65
	short ( $\mu\text{m}$ )	5-20	5-23
Number of stomata ( $1\text{mm}^2$ )		257-295	258-313

胞内含有物はシュロおよびトウジュロの葉と同様である。最外層はクチクラで覆われた1層の表皮からなり、順次、下皮、柵状組織、海綿状組織となる。クチクラの厚さは上面で2.0~3.3  $\mu\text{m}$ 、下面で1.3~3.0  $\mu\text{m}$ である。表皮細胞は正方形、長方形、あるいは偏圧された形の小形の細胞で、上面表皮細胞は放射方向径8~13  $\mu\text{m}$ 、接線方向径5~10  $\mu\text{m}$ であり、下面表皮細胞は放射方向径5~13  $\mu\text{m}$ 、接線方向径5~13  $\mu\text{m}$ である。上面および下面表皮付近に3~30個の繊維細胞からなる繊維束が認められる。繊維細胞は円形、だ円形、多角形で径5~15  $\mu\text{m}$ である。表皮の内側は1~

2層の柔細胞からなる下皮で、各細胞は正方形、長方形、だ円形である。下皮の内側は2~3層の柵状細胞からなる柵状組織で、柵状細胞は長方形、だ円形、多角形で放射方向径20~48  $\mu\text{m}$ 、接線方向径10~18  $\mu\text{m}$ である。海綿状組織は7~9層の柔細胞からなり、柔細胞はだ円形ないしは多角形で長径20~38  $\mu\text{m}$ 、短径15~35  $\mu\text{m}$ である。維管束は維管束鞘に包まれ、木部は仮道管と木部繊維からなる。維管束の仮道管はだ円形ないしは多角形で長径5~45  $\mu\text{m}$ 、短径3~43  $\mu\text{m}$ である。

細胞内含有物としては、シュウ酸カルシウムの単晶および砂晶が認められ、単晶は径5  $\mu\text{m}$ 以下

である。また、下面表皮付近の繊維細胞と下面表皮の間に径8~10 $\mu\text{m}$ のケイ酸体を含む結晶細胞列が認められる。

表面視：表皮細胞は長方形で、長径18~65 $\mu\text{m}$ 、短径5~20 $\mu\text{m}$ である。気孔はだ円形で2個の副細胞が観察される。1 $\text{mm}^2$ あたり約270個の気孔が認められた。

### 「棕櫚葉」成分の検索

「棕櫚葉」の成分は、主に基原植物のシュロおよびトウジュロについて研究されており、シュロの葉からフラボン配糖体の scolymoside (2), glucoluteolin (3), サポニンの proto-Pb (7a), methyl proto-Pb, トウジュロの葉から scolymoside (2), glucoluteolin (3), methyl proto-Pb, pseudoprotosapogenin-Pb 等が報告されている (Hirai et al. 1984, 1986)。今回、新たに市場品の「棕櫚葉」成分を検索した結果、既知化合物の scolymoside (2), glucoluteolin (3), chrysoeriol-7-O-rutinoside (4), tricin-7-O-rutinoside (5), apigenin-7-O-rutinoside (6), proto-Pb (7a) と共に、新規テルペン配糖体を単離することができた (Fig. 2)。

### 抽出・分類

市場品の「棕櫚葉」10Kgをメタノール36 $\ell$ で2回還流抽出し、メタノールエキス764g (収率7.6%)を得た。エキスの一部(409g)をメタノールに溶解し、アセトンおよびヘキサンを加えて溶液部分と沈殿部分に分けた。溶液部分はさらに精製水を加えて2層に分離し、下層を濃縮した後にブタノールと精製水で分配した。

カラムクロマトグラフィーおよび分取 HPLC 等により各画分を分画し、水層から化合物1を403mg (収率0.007%)、ブタノール層から化合物2を647mg (収率0.012%)、化合物3を162mg (収率0.003%)、沈殿部分から化合物4を112mg (収率0.0015%)、化合物5を20mg (収率0.0003%)、化合物6を129mg (収率0.0015%)、化合物7を465mg (収率0.007%)単離した。

### 機器データ

赤外吸収スペクトル (IR) は日立270-30赤外分光光度計 (日立製作所)、紫外吸収スペクトル (UV) は日立 U-3200 自記分光光度計 (日立製

作所)、質量スペクトル (MS) は CONCEPT 1H (KRATOS)、施光度 ( $[\alpha]_D$ ) は DIP-360 型旋光計 (日本分光)、核磁気共鳴スペクトル (NMR) は BRUCKER AM500 を用いて測定した。なお、NMR は TMS を内部標準とし、記載は次の記号によった。s: singlet, d: doublet, dd: double doublet, t: triplet。

5,11-epoxy-6,9-dihydroxy-7-megastigmen-3-one 9-O-glucoside (1)

white amorphous powder.  $[\alpha]_D^{25}$ ,  $-6.1^\circ$  ( $c=0.51$ , MeOH). IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3424, 2968, 2928, 2880, 1712, 1452, 1410, 1378, 1244, 1196, 1154, 1076, 1034.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 0.99 (3H, s, 12-H), 1.17 (3H, s, 13-H), 1.33 (3H, d,  $J=6.3$  Hz, 10-H), 2.35 (1H, dd,  $J=18.0, 2.5$  Hz, 2-H), 2.41 (1H, dd,  $J=17.8, 2.5$  Hz, 4-H), 2.72 (1H, dd,  $J=18.0, 2.8$  Hz, 2-H), 2.73 (1H, d,  $J=6.3$  Hz, 4-H), 3.19 (1H, dd,  $J=9.2, 7.8$  Hz, G1c 2-H), 3.64 (1H, d,  $J=7.6$  Hz, 11-H), 3.85 (1H, dd,  $J=11.5, 1.6$  Hz, G1c 6-H), 3.91 (1H, dd,  $J=7.6, 2.8$  Hz, 11-H), 4.36 (1H, d,  $J=7.8$  Hz, G1c 1-H), 4.46 (1H, qdd,  $J=6.2, 6.3, 0.8$  Hz, 9-H), 6.11 (1H, dd,  $J=15.4, 0.8$  Hz, 7-H), 6.22 (1H, dd,  $J=15.4, 6.3$  Hz, 8-H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 16.0 (q), 19.1 (q), 21.4 (q), 49.2 (s), 53.2 (t), 54.0 (t), 62.9 (t), 71.8 (d), 75.2 (d), 77.5 (d), 78.0 (d), 78.2 (d), 78.5 (t), 82.4 (s), 87.5 (s), 102.7 (d), 127.3 (d), 139.1 (d), 211.3 (s). FAB-MS  $m/z$ : 403 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ). HR-FAB-MS  $m/z$ : Found 403.19550, Calcd for  $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{O}_9$ , ( $\text{M}+\text{H}$ ) 403.19681.

scolymoside (2)

Pale yellow powder.  $[\alpha]_D^{25}$ ,  $-82.4^\circ$  ( $c=0.58$ , DMSO). IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3364, 2920, 1658, 1606, 1570, 1494, 1446, 1374, 1336, 1308, 1260, 1196, 1174, 1062, 974. UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  nm ( $\log \epsilon$ ): 349 (4.36), 265 (sh, 4.27), 255 (4.31), 205 (4.62). UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{AICl}_3}$  nm: 425, 338 (sh), 294 (sh), 273, 210.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 1.09 (3H, d,  $J=6.2$  Hz, Rha 6-H), 3.16 (1H, dd,  $J=9.2, 4.6$  Hz), 3.20 (1H, dd,  $J=8.8, 4.6$  Hz), 3.44 (1H, dd,  $J=9.3, 6.2$  Hz), 3.48 (1H, dd,  $J=11.1, 6.1$  Hz, G1c 6-H),

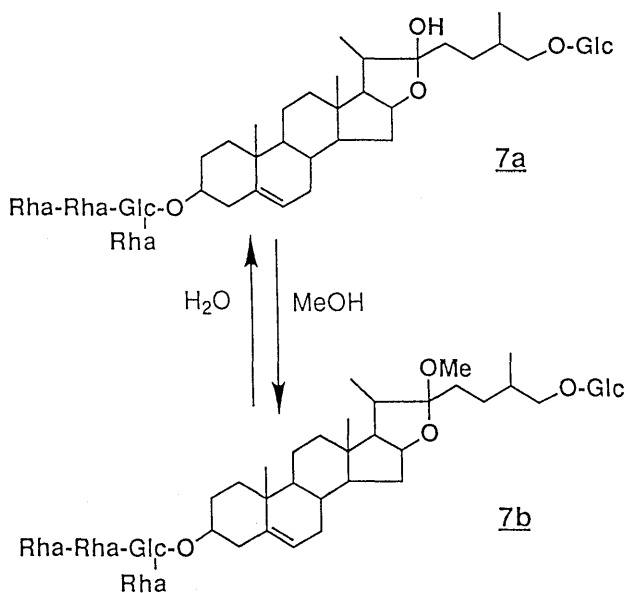
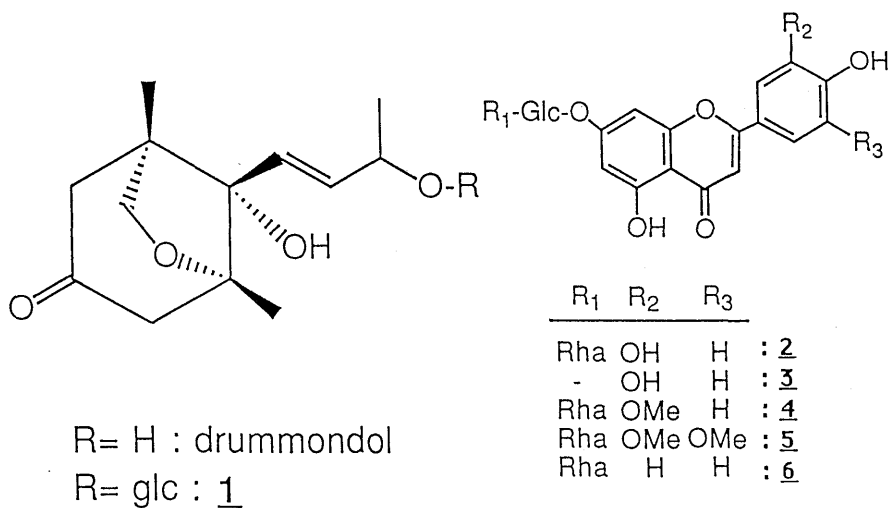


Fig. 2. Structure of Chemical Constituents in Commercial "Shuroyo".

3.61 (1H, dd,  $J=9.7, 6.4$  Hz), 3.68 (1H, brs), 3.87 (1H, d,  $J=11.1$  Hz, Glc 6-H), 4.47 (1H, d,  $J=4.7$  Hz), 4.57 (1H, d,  $J=1.2$  Hz, Rha 1-H), 4.62 (1H, d,  $J=3.8$  Hz), 4.68 (1H, d,  $J=5.3$  Hz), 5.08 (1H, d,  $J=7.4$  Hz, Glc 1-H), 5.18 (1H, d,  $J=4.3$  Hz), 5.20 (1H, d,  $J=5.3$  Hz), 5.43 (1H, d,  $J=4.6$  Hz), 6.47 (1H, d,  $J=2.2$  Hz, 8-H), 6.74 (1H, s, 3-H), 6.75 (1H, d,  $J=2.2$  Hz, 6-H), 6.93 (1H, d,

$J=8.3$  Hz, 5 -H), 7.43 (1H, d,  $J=2.3$  Hz, 2, -H), 7.45 (1H, dd,  $J=8.3, 2.3$  Hz, 6, -H), 9.39 (1H, s, 3, -OH or 4, -OH), 9.93 (1H, s, 3, -OH or 4, -OH), 12.98 (1H, s, 5-OH).<sup>13</sup>C - NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 17.7 (q), 66.0 (t), 68.2 (d), 69.5 (d), 70.2 (d), 70.7 (d), 72.0 (d), 73.0 (d), 75.5 (d), 76.2 (d), 94.7 (d), 99.5 (d), 99.9 (d), 100.4 (d), 103.1 (d), 105.3 (s), 113.5 (d), 116.0

(d), 119.1 (d), 121.3 (s), 145.7 (s), 149.8 (s), 156.8 (s), 161.2 (s), 162.8 (s), 164.5 (s), 181.8 (s). FAB-MS  $m/z$ : 595 ( $[M+H]^+$ ).

Glucoluteolin (3)

Pale yellow powder.  $[\alpha]_D^{25}$ ,  $-47.9^\circ$  ( $c=0.54$ , DMSO). IR  $\nu_{\max}^{\text{KB}} \text{ cm}^{-1}$ : 3452, 3136, 1658, 1610, 1564, 1498, 1444, 1384, 1346, 1294, 1264, 1206, 1176, 1126, 1084, 1028, 838. UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}} \text{ nm}$  ( $\log \epsilon$ ): 348 (4.35), 266 (sh, 4.26), 255 (4.30), 206 (4.61). UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3} \text{ nm}$ : 418, 296 (sh), 274, 211.  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 3.74 (1H, d,  $J=11.1$  Hz, Glc 6-H), 4.63 (1H, brs), 5.09 (1H, d,  $J=7.5$  Hz, Glc 1-H), 5.40 (1H, d,  $J=3.6$  Hz), 6.46 (1H, d,  $J=2.2$  Hz, 8-H), 6.75 (1H, s, 3-H), 6.80 (1H, d,  $J=2.2$  Hz, 6-H), 6.92 (1H, d,  $J=8.3$  Hz, 5, -H), 7.43 (1H, d,  $J=2.3$  Hz, 2, -H), 7.46 (1H, dd,  $J=8.3, 2.3$  Hz, 6, -H), 9.40 (1H, s, 3, -OH or 4, -OH), 9.98 (1H, s, 3, -OH or 4, -OH), 12.99 (1H, s, 5-OH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 60.6 (t), 69.5 (d), 73.1 (d), 76.3 (d), 77.1 (d), 94.7 (d), 99.5 (d), 99.9 (d), 103.1 (d), 105.3 (s), 113.5 (d), 115.9 (d), 119.1 (d), 121.3 (s), 145.7 (s), 149.8 (s), 156.9 (s), 161.1 (s), 162.9 (s), 164.4 (s), 181.8 (s). FAB-MS  $m/z$ : 449 ( $[M+H]^+$ ).

chrysoeriol-7-*O*-rutinoside (4)

Pale yellow powder. IR  $\nu_{\max}^{\text{KB}} \text{ cm}^{-1}$ : 3384, 2908, 1656, 1604, 1496, 1434, 1372, 1340, 1290, 1258, 1204, 1174, 1064, 910. UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}} \text{ nm}$  ( $\log \epsilon$ ): 346 (4.32), 268 (4.21), 251 (4.24), 205 (4.60). UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3} \text{ nm}$ : 392, 362 (sh), 296 (sh), 274, 265 (sh), 206.  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 1.09 (3H, d,  $J=6.2$  Hz, Rha 6-H), 3.43 (1H, dd,  $J=9.3, 6.2$  Hz), 3.48 (1H, dd,  $J=11.3, 6.3$  Hz, Glc 6-H), 3.61 (1H, ddd,  $J=9.7, 6.3, 1.7$  Hz, Glc 5-H), 3.67 (1H, dd,  $J=3.4, 1.6$  Hz), 3.86 (1H, dd,  $J=11.3, 1.7$  Hz, Glc 6-H), 3.91 (3H, s, 3, -OCH<sub>3</sub>), 4.57 (1H, d,  $J=1.2$  Hz, Rha 1-H), 5.08 (1H, d,  $J=7.4$  Hz, Glc 1-H), 6.47 (1H, d,  $J=2.2$  Hz, 8-H), 6.81 (1H, d,  $J=2.2$  Hz, 6-H), 6.97 (1H, s, 3-H), 6.98 (1H, d,  $J=8.2$  Hz, 5, -H), 7.59 (1H, d,  $J=2.4$  Hz, 2, -H), 7.60 (1H, dd,  $J=8.1, 2.4$  Hz, 6, -H).  $^{13}\text{C}$

-NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 17.8 (q), 56.0 (q), 66.1 (t), 68.3 (d), 69.6 (d), 70.3 (d), 70.8 (d), 72.1 (d), 73.1 (d), 75.6 (d), 76.3 (d), 95.0 (d), 99.5 (d), 99.9 (d), 100.5 (d), 103.5 (d), 105.4 (s), 110.4 (d), 115.9 (d), 120.6 (d), 121.4 (s), 148.1 (s), 150.9 (s), 156.9 (s), 161.2 (s), 162.9 (s), 164.3 (s), 182.0 (s). FAB-MS  $m/z$ : 609 ( $[M+H]^+$ ).

tricin-7-*O*-rutinoside (5)

Pale yellow powder. IR  $\lambda_{\max}^{\text{KB}} \text{ cm}^{-1}$ : 3336, 2900, 1658, 1610, 1492, 1456, 1428, 1342, 1258, 1176, 1112, 1046, 912, 832. UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}} \text{ nm}$  ( $\log \epsilon$ ): 351 (4.34), 269 (sh, 4.16), 247 (4.26), 208 (4.65). UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3} \text{ nm}$ : 399, 303 (sh), 275, 210.  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 1.08 (3H, d,  $J=6.2$  Hz, Rha 6-H), 3.42 (1H, dd,  $J=9.4, 6.2$  Hz), 3.48 (1H, dd,  $J=11.4, 6.3$  Hz, Glc 6-H), 3.60 (1H, ddd,  $J=9.6, 6.3, 1.6$  Hz, Glc 5-H), 3.64 (1H, brs), 3.84 (1H, d,  $J=11.4$  Hz, Glc 6-H), 3.90 (3H  $\times$  2, s, 3, and 5, -OCH<sub>3</sub>), 4.55 (1H, d,  $J=1.2$  Hz, Rha 1-H), 5.08 (1H, d,  $J=7.5$  Hz, Glc 1-H), 6.48 (1H, d,  $J=2.1$  Hz, 8-H), 6.86 (1H, d,  $J=2.1$  Hz, 6-H), 7.06 (1H, s, 3-H), 7.36 (1H  $\times$  2, s, 2, and 6, -H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 17.7 (q), 56.3 (q)  $\times$  2, 66.0 (t), 68.2 (d), 69.5 (d), 70.2 (d), 70.7 (d), 72.0 (d), 73.1 (d), 75.6 (d), 76.3 (d), 95.2 (d), 99.3 (d), 99.8 (d), 100.5 (d), 103.7 (d), 104.6 (d),  $\times$  2, 105.3 (s), 120.1 (s), 140.0 (s), 148.2 (s)  $\times$  2, 156 (s), 161.2 (s), 162.8 (s), 164.1 (s), 182.0 (s). FAB-MS  $m/z$ : 639 ( $[M+H]^+$ ).

apigenin-7-*O*-rutinoside (6)

Pale yellow powder. IR  $\lambda_{\max}^{\text{KB}} \text{ cm}^{-1}$ : 3368, 2900, 1656, 1604, 1494, 1444, 1370, 1342, 1294, 1244, 1176, 1062, 906, 832. UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}} \text{ nm}$  ( $\log \epsilon$ ): 335 (4.29), 268 (4.24), 205 (4.53). UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3} \text{ nm}$ : 385, 347, 300, 275, 206.  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 1.05 (3H, d,  $J=6.2$  Hz, Rha 6-H), 3.44 (1H, dd,  $J=9.3, 6.3$  Hz), 3.48 (1H, dd,  $J=11.2, 6.2$  Hz, Glc 6-H), 3.62 (1H, ddd,  $J=9.9, 6.2, 1.6$  Hz, Glc 5-H), 3.68 (1H, dd,  $J=3.3, 1.4$  Hz), 3.87 (1H, dd,  $J=11.2, 1.6$  Hz, Glc 6-H), 4.57 (1H, d,  $J=1.2$  Hz, Rha 1-H), 5.08 (1H, d,  $J=7.4$  Hz, Glc



1-H), 6.46 (1H, d,  $J=2.2$  Hz, 8-H), 6.78 (1H, d,  $J=2.2$  Hz, 6-H), 6.85 (1H, s, 3-H), 6.97 (1H $\times$ 2, dd,  $J=6.8, 2.0$  Hz, 2 and 6 -H), 7.36 (1H $\times$ 2, d,  $J=6.8, 2.0$  Hz, 3 and 5 -H), 12.96 (1H, brs, 5-OH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 17.7 (q), 66.0 (t), 68.3 (d), 69.5 (d), 70.3 (d), 70.7 (d), 72.0 (d), 73.0 (d), 75.6 (d), 76.2 (d), 94.7 (d), 99.5 (d), 99.9 (d), 100.5 (d), 103.1 (d), 105.3 (d), 116.0 (d) $\times$ 2, 121.0 (s), 128.5 (d) $\times$ 2, 156.9 (s), 161.1 (s), 161.2 (s), 162.8 (s), 164.3 (s), 181.9 (s). FAB-MS  $m/z$ : 579 ([M+H] $^+$ ).

#### 化合物7から化合物7aの誘導

化合物7約65mgを精製水3mlに溶かし, TLCで確認しながら80°Cの水浴上で約45分間加熱した. そのまま減圧下で溶媒を除去し, 化合物7a約63mgを得た.

3-O-L-rhamnosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-L-rhamnosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-[L-rhamnosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]-D-glucosyl-furost-5-ene-3, 22, 26-triol 26-O-D-glucoside (7a)  
 White amorphous powder.  $[\alpha]_D^{25}$ , -92.4° ( $c=0.55$ , Pyridine). IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3412, 2932, 1658, 1458, 1384, 1130, 1042, 982, 910, 836, 802.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$ : 0.90 (3H, s), 0.99, (3H, d,  $J=6.5$  Hz), 1.06 (3H, s), 1.34 (3H, d,  $J=6.9$  Hz), 1.58 (3H, d,  $J=5.8$  Hz), 1.59 (3H, d,  $J=5.7$  Hz), 1.76 (3H, d,  $J=6.0$  Hz), 4.49 (3H, dd,  $J=9.0, 3.0$  Hz), 4.62 (3H, dd,  $J=9.3, 2.8$  Hz), 4.80 (3H, d,  $J=7.8$  Hz), 4.84 (1H, brs), 4.88 (1H, brs), 4.95 (3H, d,  $J=6.6$  Hz), 5.32 (1H, brs), 5.81 (1H), 6.25 (1H), 6.37 (1H),  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$ : 16.4 (q), 16.5 (q), 17.5 (q), 18.4 (q), 18.6 (q), 18.9 (q), 19.4 (q), 21.1 (t), 28.4 (t), 30.2 (t), 31.7 (d), 32.4 (t), 32.5 (t), 34.3 (d), 37.2 (s), 37.2 (t), 37.5 (t), 39.0 (t), 40.0 (t), 40.7 (d), 40.8 (s), 50.4 (d), 56.6 (d), 61.3 (t), 62.8 (t), 63.8 (d), 68.4 (d), 69.5 (d) $\times$ 2, 70.4 (d), 71.7 (d), 72.5(d), 72.6 (d), 72.6 (d), 72.9 (d), 73.2 (d), 74.0 (d), 74.1 (d), 75.2 (d), 75.3 (t), 77.0 (d), 77.7 (d), 77.9 (d), 78.0 (d), 78.2 (d), 78.4 (d), 78.6 (d), 80.4 (d), 81.1 (d), 100.4 (d), 102.1 (d), 102.2 (d), 103.2 (d), 104.9 (d), 110.7 (s), 121.8 (d), 140.8 (s). FAB-MS  $m/z$ : 1217

([M+Na] $^+$ ).

#### 化合物の同定

化合物2, 3は性状ならびに IR, UV,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ などのデータが文献値と一致したことから, 化合物2を scolymoside, 化合物3を glucoluteolin と同定した (Fig. 2).

化合物4, 5, 6は性状ならびに IR, UV からフラボンの配糖体と推定され,  $^{13}\text{C-NMR}$ の比較により, 化合物4を chrysoeriol-7-O-rutinoside, 化合物5を triclin-7-O-rutinoside, 化合物6を apigenin-7-O-rutinoside と同定した (Fig. 2).

化合物7は溶媒によって構造が変化し, 水溶液では化合物7aに, メタノール溶液では化合物7bに変化することから, 化合物7aの機器データを測定した. 化合物7aは $^{13}\text{C-NMR}$ からステロイド配糖体と推定され, ケミカルシフトが文献値と一致したことから proto-Pb {=3-O-L-rhamnosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-L-rhamnosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-[L-rhamnosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]-D-glucosyl-furost-5-ene-3, 22, 26-triol 26-O-D-glucoside} と同定した (Fig. 2). proto-Pb (7a)はメタノール溶液中で22位の水酸基がメトキシ基と置換し, methyl proto-Pbに変化することが報告されている (Hirai et al. 1984, 1986). このことから, 化合物7bは methyl proto-Pb と推定される (Fig. 2).

化合物1は水にもメタノールにも易溶性で, 潮解性のある無色の粉末として得られた. 化合物1は機器データから配糖体と考えられた.  $^{13}\text{C-NMR}$ により, アグリコン部分は炭素13個からなると判断され, 211.3ppmにカルボニル基, 139.1ppmおよび127.3ppmに二重結合に由来するシグナルが認められた. また, 87.5ppm, 82.4ppm, 77.5ppm, 78.5ppmに酸素と結合した炭素に由来すると考えられるシグナルが認められたが, 分子量からは3個の酸素が結合することが示唆され, 分子内にエーテル結合を有すると推定された.

化合物1の糖部分は,  $^{13}\text{C-NMR}$ のケミカルシフトからグルコースと判断され, グルコースの1位のプロトンとアグリコンの9位のプロトンの間に NOE が観測されたことから, 糖の1位の水酸基部分でアグリコンと結合すると考えられる.

さらに, H-H COSY, C-H COSY, HMBC,

NOESY等の2D-NMRにより、化合物1の構造を5,11-epoxy-6,9-dihydroxy-7-megastigmen-3-one 9-O-glucosideと決定した (Fig. 2). 本物質のアグリコン部分と同一の構造を有する化合物 drummondol が, *Sesbania drummondii* (Rydb.) Cory (Leguminose) の種子から単離されているが, 配糖体についての報告は見られない。

なお, 化合物1は7位のプロトンと2位および4位のプロトンの間でNOEが観測されることから, 本物質の立体構造はFig. 2もしくはアグリコン部分のエナンチオマーと考えられる。本物質の9位の立体構造については未決定である。

### 「棕櫚葉」成分の分析

シュロおよびトウジュロの葉, 市場品「棕櫚葉」について, 上記で単離した5種のフラボン配糖体の一斉分析をHPLCで行った (Table 3). また, TLCによる分析も併せて行った。

### 結果および考察

これまでに, 「棕櫚葉」および基原植物であるシュロ *Trachycarpus fortunei* (Hook.) H. Wendl. とトウジュロ *T. wagnerianus* Becc. の性状についての報告はほとんど見られない。今回の調査により, 両者の内部構造および成分含有量について, 詳細な情報を得ることができた。

Table 3. Contents (%) of Flavonoids in *Trachycarpus fortunei*, *T. wagnerianus* and Commercial "Shuroyo" (棕櫚葉)

No.	2	3	4	5	6
(1) <i>Trachycarpus fortunei</i>					
1) No. 11777	0.24	0.06	0.06	0.036	0.024
2) No. 11778	1.66	0.26	0.16	0.078	0.079
3) No. 11779	0.96	0.16	0.19	0.096	0.047
4) No. 11780	0.31	0.10	0.07	0.057	0.028
5)	0.49	0.07	0.13	0.059	0.090
(mean)	0.73	0.13	0.12	0.065	0.054
(S. D.)	0.59	0.08	0.06	0.023	0.030
(2) <i>T. wagnerianus</i>					
1) No. 11781	0.49	0.20	0.06	0.034	0.064
2) No. 11782	0.08	0.01	0.04	0.024	0.019
3) No. 11784	0.48	0.16	0.04	0.029	0.065
(mean)	0.35	0.12	0.05	0.029	0.049
(S. D.)	0.24	0.10	0.01	0.005	0.026
(3) Commercial "Shuroyo" (棕櫚葉)					
1) No. 12450	0.66	0.14	0.11	0.043	0.040
2) No. 11726	0.64	0.13	0.10	0.041	0.045
3) No. 11975	0.85	0.15	0.13	0.048	0.053
4) No. 12978	0.61	0.20	0.08	0.039	0.052
5) No. 12193	0.75	0.13	0.14	0.058	0.040
(mean)	0.70	0.15	0.11	0.046	0.046
(S. D.)	0.10	0.03	0.02	0.008	0.006

シュロとトウジュロは、外部形態上、以下の2点で区別可能とされる。(a)シュロは葉の先端が折れ曲がるが、トウジュロでは折れ曲がらない。(b)トウジュロの葉はシュロよりも緑色が強い(村田 源 1979, 村田弘之 1989, 大場秀章 1989)。しかし、刻み生薬とした場合は、葉先の特徴は不明となっている。また、シュロ、トウジュロとも乾燥時には淡黄褐色から淡緑色を呈し、外面の色で両者を区別するのは困難であった。

シュロおよびトウジュロの内部構造を比較した結果、両者はほぼ同じ内部構造を有することが判明した。また、トウジュロのクチクラは、シュロよりも若干厚いことが確認できた。しかし、クチクラの厚さ以外では、両者はほぼ同じ特徴を有していた。また、市場品「棕櫚葉」も、シュロ、トウジュロとほぼ同じ内部構造を有していた。

「棕櫚葉」の含有成分を検討した結果、3種の既知化合物の他に、新規テルペン配糖体の *drummondol-9-O-glucoside* (1)、および既知化合物ではあるが「棕櫚葉」成分としては未報告の3種のフラボン配糖体 *chrysoeriol-7-O-rutinoside* (4)、*tricin-7-O-rutinoside* (5)、*apigenin-7-O-rutinoside* (6) を単離した。

HPLC および TLC を用いてシュロ、トウジュロの含有成分を比較した結果、両者ともほぼ同じ HPLC パターン、TLC パターンを示した。また、成分検索により単離した5種のフラボン配糖体(2~6)について、HPLC を用いた一斉分析を行った。その結果、化合物2~6はシュロ、トウジュロに共通して含まれること、化合物2の含有量が特に高く、次いで化合物3ないし4が多く含まれること、これらの化合物の含量には明確な差が認められないことが判明した。また、化合物1および7も TLC で共通して認められた。市場品「棕櫚葉」成分の分析結果も、シュロ、トウジュロとほぼ同じであった。

今回調査した市場品「棕櫚葉」は刻まれており、外部形態上の特徴が不明であったが、内部形態はシュロ、トウジュロと一致していた。また、HPLC パターンおよび TLC パターンもシュロ、

トウジュロと同じであり、いずれの試料からも化合物1~7が検出され、今回単離した5種のフラボン配糖体の含量もほぼ同じであった。

以上のように、今回の調査では、内部構造においても含有成分においても、市場品「棕櫚葉」をシュロ、トウジュロと区別する点は認められず、市場品「棕櫚葉」はシュロもしくはトウジュロを基原植物とすることが確認できた。また、シュロ、トウジュロに成分的な違いが認められなかったことから、両者を区別することなく用いることは可能だと考えられる。

#### 引用文献

- 中華人民共和国衛生部薬典委員会編 1985. 中華人民共和国薬典. 第1部: 294. 人民衛生出版社, 化学工業出版社, 北京.
- 中国医学科学院薬物研究所等編 1984. 中薬誌(第2版). 3: 617. 人民衛生出版社, 北京.
- 陳 存仁, 講談社編 1982. 図説漢方医薬大辞典. 4: 345. 講談社, 東京.
- 原色中国本草図鑑編集委員会, 雄渾社編 1982. 原色中国本草図鑑. 1: 354. 雄渾社, 京都.
- Hirai Y., Sanada S., Ida Y. and Shoji J. 1984. Studies on the constituents of palmae plants. I. The constituents of *Trachycarpus fortunei* (Hook.) H. Wendl. (1). Chem. Pharm. Bull. 32: 295.
- , —, — and — 1986. Studies on the constituents of palmae plants. III. The constituents of *Chamaerops humilis* L. and *Trachycarpus wagnerianus* Becc. Chem. Pharm. Bull. 34: 82.
- 江蘇新医学院, 小学館編 1985. 中薬大辞典. 2: 1191. 小学館, 東京.
- 村田 源 1979. ヤシ科. 北村四郎, 村田 源. 原色日本植物図鑑 木本編(II): 357. 保育社, 大阪.
- 村田弘之 1989. ヤシ科シュロ属. 塚本洋太郎. 園芸植物大事典. 5: 97. 小学館, 東京.
- 難波恒雄 1980. 原色日本和漢薬図鑑. 2: 99. 保育社, 大阪.
- 大場秀章 1989. ヤシ科. 佐竹義輔, 原 寛, 巨理俊次, 富成忠夫編. 日本の野生植物 木本(II): 263. 平凡社, 東京.
- 大塚敬節 1966. 漢方と民間薬百科: 210. 主婦の友社, 東京.