

フキ属植物の化学成分に関する研究, 第2報*

日本産フキ (*Petasites japonicus* Maxim.) の化学成分系

柴田久夫・清水純夫

信州大学農学部 分析化学研究室

I はじめに

フキ (*Petasites japonicus* Maxim.) はキク科に属する多年生の植物でフキ属のものはわが国に一種だけである。本州, 四国, 九州, 北海道にわたる日本全土の山野, 路傍に広く分布する雌雄異株の植物で多く栽培もされていて日本原産のそ菜として重要なものである。2月から5月頃, 葉に先だって萌芽する花茎を一般にフキのとうといい, 多くのりん片葉をつけ, 雌株のものは開花後伸びて50~70cmになるものもある。

このフキのとうは特異な芳香と苦味を有し早春の味覚をつたえる食品として広く愛好されているとともに古くから民間薬として鎮咳, 去痰, 健胃等の作用が知られている。また葉柄は古くからもっぱら食用に供されている。この本邦産のフキと近縁種のは表1のとおりである。

これら植物の成分研究は日本産のものでは主としてそのフキのとう (花茎) の研究が, 栗原ら²⁾, 納谷ら³⁾, 北原ら⁴⁾により, またヨーロッパ産のものについては主にその根茎について, Novotný, Herout ら⁵⁾の研究がある。その結果現在までに数多くの成分が単離同定されており主なものを図1, 図2に示した。

表一1 本邦産フキおよびその近縁植物

<i>Petasites japonicus</i> Maxim. (フキ)
<i>P. japonicus</i> Maxim. <i>forma purpurascens</i> Makino (ベニフキ)
<i>P. japonicus</i> Maxim. <i>subsp. giganteus</i> Hort. (アキタブキ)
<i>P. tricholobus</i> Franch. (タイワソフキ)
<i>P. fragrans</i> Presl. (ニオイカントウ)
<i>P. albus</i> Gaertn.
<i>P. sprius</i> Linn.
<i>P. officinalis</i> Moench
<i>P. hybridus</i> (L.) Wett.
<i>P. paradoxus</i> Retz.
<i>P. kablikianus</i> Tausch. ex Bercht.

昭和53年9月30日受付

* 第1報については参考文献1)を参照。

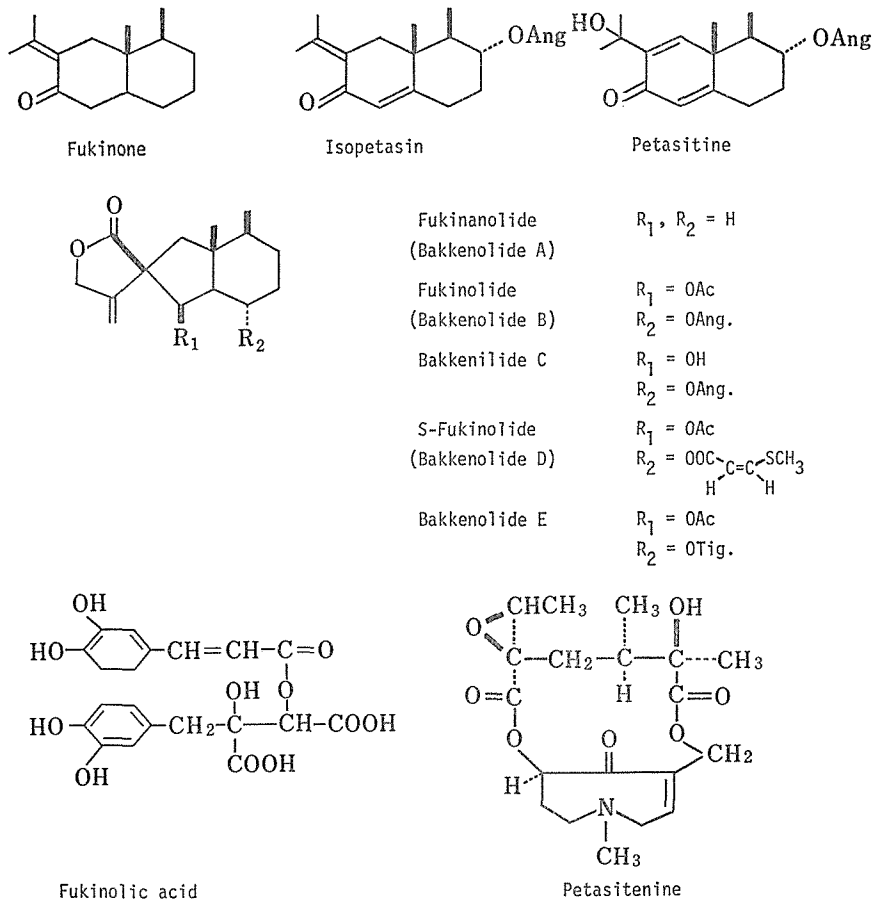


Fig. 1 日本産フキから初めて単離された化合物

本邦産フキのとうの揮発性香气成分については栗原ら²⁾により主成分である 1-nonene をはじめとして数多くの炭化水素, アルコール, アルデヒド, カルボン酸等が単離同定されている。その他の香气, 苦味成分としては種々のエレモフィラン又はその関連骨格を有するセスキテルペノイドが栗原ら²⁾, 納谷ら³⁾, 安部・北原ら⁴⁾により多数単離同定されている。また坂村ら⁶⁾はフキの変色の原因を検討中ポリフェノール性成分 fukinolic acid を単離している。また平田ら^{7a)}, 古谷ら^{7b)}は発癌性アルカロイドとして petasitenine (fukinotoxin), neopetasitenine を単離している。

一方, Novotný ら⁵⁾はヨーロッパ産のフキ属植物の主として根茎に含まれている成分の研究を行ない, 多くのエレモフィラン骨格を有する化合物を単離し同定している。

このようにフキからは数多くのエレモフィラン系セスキテルペンが見出されており, フキのとう(花茎)からはエレモフィラン骨格そのものをもつもの (fukinone, isopetasin 等) およびフキナン骨格(バックン骨格)をもつもの [fukinanolide (bakkenolide A), fukinolide (bakkenolide B) 等] が数多く見だし, またフキの根茎からはフラノエレモフ

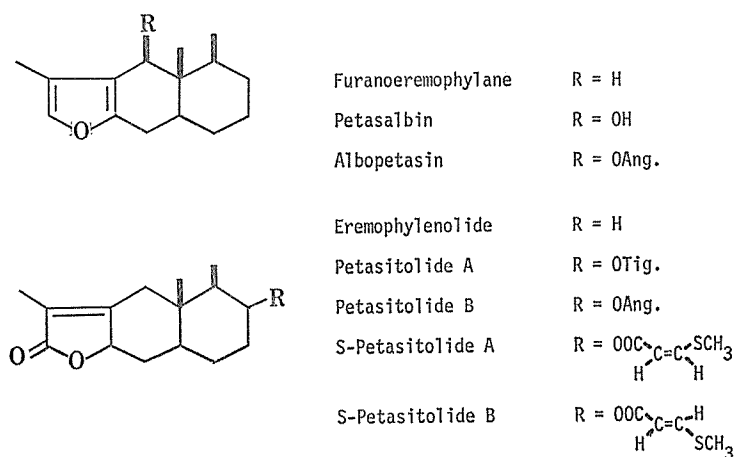


Fig. 2 ヨーロッパ産フキから初めて単離された化合物

ィラン及びその近縁の骨格を有するもの〔furanoeremophylane, eremophylenolide〕が比較的多く見出されている。これらエレモフィラン系セスキテルペノイドのうちフキのとうから単離されたものには芳香または苦味を有するものが多くフキのとうの特異な風味をつくる主要な物質群と考えられる。また bakkenolide A (fukinanolide) には細胞毒性があるとの報告もある⁸⁾。

一方、Novotoňy らはヨーロッパ産の数種のフキについての成分比較を行ない、それぞれの含有成分にはかなりの種特異性があることを見出しており、化学成分の比較と植物の進化を結びつけようとするいわゆる chemotaxonomy (化学分類学) の研究がいくつかなされている⁹⁾。

筆者らは日本産フキ (*Petasites japonicus* Maxim.) は一属一種とされているにもかかわらず、その形態に数多くの種類が存在すること、また当信州大学農学部附近の野生フキの主成分とたまたまスーパーマーケットで購入した栽培フキの主成分とが異なることに注目しフキの形態と化学成分の関連を調べその化学成分系 (chemovar) の存在の有無をはっきりさせるために本研究を開始した。

本邦中部地方を中心に各地野生種および栽培フキのとうについて、その成分研究を約8年間にわたって続けてきた結果若干の知見を得たので以下詳述する

II 経過および結果

1970年から1977年にかけて毎年3～4月にかけて、主として本邦中央部の長野県、新潟県、富山県を中心にフキのとうを採集した。フキのとうは早い時期のまだつぼみの硬いものからかなり生長して種子が完熟した花穂をもつものまでいろんな段階のものを含んでいる。また雌雄両株の性比は採集場所によりいろいろであった。採集したフキのとうは新鮮なうちに細断し図3に示すような処理を行なった。

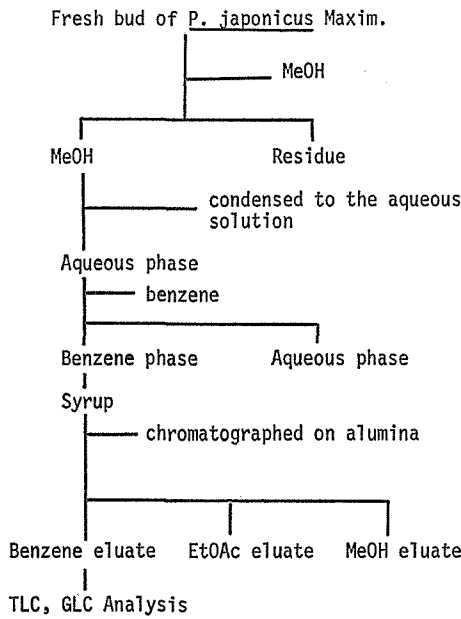


Fig. 3 フキ (*P. japonicus* Maxim.) の成分分離法

細断したフキのとうを直ちにメタノールに約1週間浸漬した。メタノール抽出液を傾シャ法で分離し残渣を再びメタノールで抽出した。メタノール抽出液を合わせて減圧濃縮し、得られる水層をベンゼンで3~4回抽出した。ベンゼンを溜去すると暗緑色のシラップが得られ、これをアルミナカラムクロマトグラフィーにより分離した。ベンゼン溶出部から淡黄色シラップが得られるがこれを TLC および GLC で分析した。このベンゼン溶出部にはフキ属に特有の成分である各種エレモフィラン系セスキテルペノイドが多数含まれている。ベンゼン溶出画分の TLC はアルミナおよびシリカゲルで行ない、検出には、UV 照射、I₂ 発色、10%エタノール性硫酸噴霧後加熱等の方法を用いたが、特に硫酸を基剤にした発色試薬は化合物により種々の色調のスポットを与え非常に有効であった(実験の部

参照)。また GLC 分析は SE-30, OV-101 カラム等を用い比較的高温(180°~250°C)で行なった。fukinone, fukinanolide (bakkenolide A), fukinolide (bakkenolide B), isopetasin 等のセスキテルペノイドはこの条件下で良好な分離を示し大多数のサンプルについてその含量比が測定できた(実験の部参照)。なお GLC のこの測定条件ではセスキテルペノイドの他に長鎖脂肪酸のメチルエステルが出現するが、これは2つの異なった測定条件(主として

表-2 1972年度採集フキサンプルの成分分析

Strain No.	採集地名 (Locality)	採集月日 (Date of Crop)	fukinone	fukinanolide (bakkenolideA)	fukinolide (bakkenolideB)	isopetasin
1	市販(愛知県産)	2月中旬	32	9	0	0
2	長野県北安曇郡小谷村	3月中旬	0	2	25	0
3	新潟県糸魚川市根小屋	4月初旬	0	5	3	42
4	長野県伊那市羽広	4月初旬	0	2	58	1.5
5	新潟県中頸城郡妙高高原町	"	0	41	47	2
6	秋田市郊外	"	0	3.5	38	26
7	新潟県上越市長浜	"	0	6	30	23
8	横浜市緑区	3月中旬	0	13	70	3.5
9	山口県岩国市郊外	2月下旬	0	1	78	9
10	長野県上伊那郡箕輪町	12月中旬	86	2	0	4
11	市販(愛知県産)	12月下旬	78	6	0	0

注1: Column: SE-30 (230°C) で測定

注2: 各成分含有率(%)はガスクロマトグラムの面積計算法による

表—3 1973年度採集フキサンプルの成分分析

Strain No.	採集地名 (Locality)	採集月日 (Date of Crop)	fukinone	fukinanolide (bakkenolideA)	fukinolide (bakkenolideB)	isopetasin
12	信州大学農学部構内	4月12日	0	0	51	0
13	長野県伊那市横山	3月18日	0	0	90	0
14	長野県駒ヶ根市光前寺	4月中旬	3	3	11	0
15	長野県北安曇郡大岡村	4月8日	0	2	43	0
16	長野県上高井郡高山村水中	3月26日	9	2	0	0
17	長野県須坂市日滝	3月27日	0	25	7	0
18	長野市綿内	3月27日	7	8	52	6
19	長野県上水内郡牟礼村	4月8日	0	2	30	13
20	長野県上水内郡三水村	3月27日	3	0	10	0
21	長野県上水内郡信濃町	4月8日	11	19	0	16
22	新潟県中頸城郡妙高高原町	4月8日	0	0	35	0
23	新潟県中頸城郡妙高村	4月8日	9	5	17	9
24	新潟県新井市	4月8日	5	14	33	4
25	新潟県西頸城郡能生町	4月7日	6	18	0	14
26	新潟県糸魚川市上刈	4月7日	0	12	36	36
27	富山県中新川郡上市町大岩	3月31日	0	9	0	30

注1：Column SE-30 (200°Cおよび230°C) で測定

表—4 1974年度採集サンプルの成分分析

Strain No.	採集地名 (Locality)	採集月日 (Date of Crop)	fukinone	fukinanolide (bakkenolideA)	fukinolide (bakkenolideB)	isopetasin
28	長野県伊那市手良	4月12日	0.8	—	88.9	2.9
29	愛知県安城市	2月28日	1.6	—	78.4	7.2
30	長野県松本市北内田	3月14日	2.7	—	17.8	2.0
31	富山県中新川郡上市町大岩	3月23日	—	—	7.6	58.3
32	新潟県西頸城郡名立町	3月30日	25.4	有	18.5	37.3
33	新潟県西頸城郡能生町	3月31日	—	9.3	10.4	41.8
34	富山県中新川郡上市町釈泉寺	3月31日	4.8	—	5.4	64.0
35	新潟県上越市長浜	3月31日	17.8	有	—	57.5
36	新潟県糸魚川市上刈	3月31日	3.6	—	48.1	9.7
37	富山県中新川郡立山町弓庄	3月31日	—	1.7	59.3	5.3
38	新潟県西頸城郡青海町	4月4日	有	6.8	22.7	41.6
39	長野県伊那市平沢	3月31日	1.9	有	58.0	19.8

注1：「有」は含量が1%以下であることを示す

注2：Column SE-30 (230°C) で測定

温度変化)で測定することにより解決された、表2～4に各年度別の各地フキの成分分析結果の一部を示した。

私たちは今までに表2～4のものも含めて約120点のサンプルの分析を行なった。今回の

実験では図3に従ってサンプリングしたもので、この画分中出现する主なセスキテルペノイド、fukinone, fukinanolide (bakkenolide A), fukinolide (bakkenolide B), isopetasinの4物質に注目して分析を行なった。この結果、表からもわかるようにフキには種々の化学成分系 (chemovar) が存在することが明らかとなった。これらのサンプル中には一度だけしか採集していないものもあるが、多くのサンプルは2~5年間にわたり同一地点で採集し分析したものである。同一地点で採集したものは年により多少成分比率の異なるものもあったが、大多数のものはその主成分に変化は見られず、採集年によってその成分の変化は殆んどないといってよい。

またフキのとうの生長期別による成分の変動を調べたところ、その成分比率に若干の変化が見られる場合があったが、その主成分には殆んど変化のないものが多かった。その一例を表5に示す。これは長野県伊那市の3地点に生育している株について1週間から10日位の間隔で採集したサンプルの分析結果を示すものである。この3地点のサンプルはすべて fukinolide を主成分とするものであり、表からもわかるように各成分の比率に多少の変動があるがその主成分はいずれの時期に於いても fukinolide であることには変りがない。同様な時期別の成分変動については fukinone を主成分とする長野県箕輪町産のものについても行なったが表5に示したものの場合と同様、各時期で fukinone が主成分であった。

表一五 フキのとうの時期別成分変動 (1974年度サンプル)

Strain No.	採集地名 (Locality)	採集月日 (Date of Crop)	fukinone	fukinanolide (bakkenolideA)	fukinolide (bakkenolideB)	isopetasin
40	長野県伊那市手良	4月1日	有	有	85.2	2.5
41	〃	4月12日	0.8	—	88.9	2.9
42	〃	4月19日	有	有	75.5	5.6
43	〃	4月26日	有	有	67.6	1.7
44	〃	5月13日	2.6	有	71.3	1.6
45	長野県伊那市平沢	3月31日	1.9	有	58.0	19.8
46	〃	4月12日	有	有	59.3	13.6
47	〃	4月19日	0.7	—	76.2	11.1
48	〃	4月30日	1.9	2.1	51.0	16.8
49	〃	5月13日	4.0	有	49.2	18.4
50	長野県伊那市横山	3月31日	4.0	—	71.1	3.4
51	〃	4月5日	—	—	79.2	3.7
52	〃	4月12日	有	有	78.7	5.5
53	〃	4月19日	有	有	77.0	10.8
54	〃	4月30日	有	1.2	78.5	8.0
55	〃	5月13日	3.5	2.7	67.8	7.0

注1: Column: SE-30 (230°C) で測定

注2: 「有」は含量1%以下であることを示す

以上分析した各地産のフキをその主成分別にいくつかの chemovar に整理してみると次のように分類できよう。

- 1) fukinone 系——fukinone が全体の50%以上を占めるもの。

- 2) fukinolide 系 (bakkenolide B) 系——fukinolide が全体の50%以上を占めるもの。
 - 3) isopetasin 系——isopetasin が全体の50%以上を占めるもの。
 - 4) fukinolide / isopetasin 系——fukinolide と isopetasin の合計が全体の50%以上を占めるもので、これには fukinolide が優性のものと isopetasin が優性のものがある。
 - 5) その他特に主成分を決定できないもの。
- この分類に従ってこれまで分析したフキを各 chemovar にわけると表6のようになる。

表-6 フキ (*P. japonicus* Maxim.) の各 chemovar の出現頻度

type of chemovar	fukinone 系	fukinolide 系 (bakkenolide B)	isopetasin 系	fukinolide-isopetasin 系	その他の系 (other types)
strain 数	5	47	14	19	20

以上の分析結果からみると fukinolide 系の chemovar が最も多くかつ地域的にもかなり広範囲に分布していることがわかる。fukinone 系のもは野生種のものでは非常に少なく、栽培種のもは殆んどがこの系に属する。また isopetasin 系のもは fukinolide 系のものに比べて少ないが地域的には新潟県、富山県の日本海側に多く存在している。また fukinolide / isopetasin 系も割合多く生育しており、この中には fukinolide 優性型のもの、isopetasin 優性型のもの、両者同量ぐらいのものなど種々の chemovar が見出され、fukinolide と isopetasin の生合成過程の関連を示しているようであり興味深いところである。またその他の系に属するものにはいくつかの chemovar があり fukinanolide / fukinolide 系 (表2, No. 5; 表3, No. 24など), fukinone / fukinolide 系 (表3, No. 20など), fukinanolide / isopetasin 系 (表3, No. 25, No. 27など), fukinone / isopetasin 系 (表4, No. 35など) などの chemovar が見出された。また fukinone, fukinolide/isopetasin が同じ位ずつ含まれている株 (表4, No. 32) もあった。

以上の結果を総合してみると多成分系の chemovar はともかく、少なくとも1成分系の chemovar である chemovar fukinone, chemovar fukinolide (bakkenolide B), chemovar isopetasin が夫々存在することが明らかになった。

III 考 察

1970年から1977年にかけて本邦中央部（長野県、新潟県、富山県）を中心に採集したフキ (*Petasites japonicus* Maxim.) には種々の chemovar が存在し、そのうち3つの典型的な chemovar として1) fukinone 系, 2) fukinolide (bakkenolide B) 系, 3) isopetasin 系が存在することが明らかとなった。しかしながら日本産フキの chemovar を確立するためにはまだ未解決の点もあるので今後の問題点を含めて若干の考察を行なう。

主な問題点をとりあげてみると次のような点があげられる。

- 1) 採集したフキは同一種 chemovar のみを含んでいるかどうかについて。
- 2) chemovar の時期的（生長期別）の成分変化について。
- 3) 同一 chemovar でも地域差、すなわち気象、風土条件の差により成分に変動を生じないかどうかについて。

4) 生育管理条件の差異により、たとえば野生種と栽培種のものとの成分の差があるかどうかについて。

1)の件に関しては本研究では数年間にわたって同一地点で採集したものについて分析を行なって来たがその成分、特に主成分に変化は殆んど見られなかった。また本研究の初期の段階では成分の分析をするのに比較的大量のサンプル(500g以上)を必要としたが後半になって10g前後のサンプル、つまり1~2個のフキのとうを使用すれば十分分析出来ることがわかった。この事と先に述べたことを考え伴せるとサンプル量が多くても、少なくとも同様の分析結果が得られるということであり、同一の採集地点ではほぼ同一の chemovar が群生していると考えてよいと思われる。

2)の件に関してはIIの経過および結果の項でも述べたように数種の chemovar、とくに fukinolide (bakkenolide B) 系のものについてかなり詳しく分析した。その結果同一 chemovar では含有される数種の成分の比率に若干の変動が見られるが、その主成分には殆んど変化がないことが判明した。それ故、極端に異なった時期を選ばない限り、そのサンプルの chemovar タイプを決定するには問題はないと考えられる。しかし少数のサンプル例ではあるが、その成分に時期別変動が多少あるものが見出されているので今後さらに詳しく研究をする必要がある。

3)の気象条件、風土条件の差異による成分の変動の可能性についてであるが、現在までに私達が分析したサンプル中では fukinolide (bakkenolide B) 系の chemovar が非常に多く、この系はまた地域的にも長野県伊那市、長野県飯田市、愛知県安城市、山口県岩国市、静岡市、横浜市などかなり広い範囲に分布している。また fukinone 系のもは栽培種および農家の庭先などで植えられていて食用として大量に消費されているものに多く、この系も全国的にかなり広い範囲で植えられていると考えられる。以上の観点から考えると少なくとも chemovar fukinolide および chemovar fukinone に関しては気候、風土に関係なくこれら二つの chemovar が存在することは明らかである。しかしながら野生種フキのなかには少数ではあるが年によって成分の変動するものがあり、また chemovar isopetasin の場合にはその生育場所はかなり局在、つまり富山、新潟県の日本海側に多く見られる事実などを考え併せると、多少気候風土的な影響も考えられる。この問題点を解決するために、私達は現在 chemovar isopetasin を chemovar fukinolide が多く生育している地域へ、また逆に chemovar fukinolide を chemovar isopetasin が多く生育している場所へ移植してその成分の変動如何を検討しているところである。

4)に関しては3)の項目でも述べたように fukinone 系 chemovar についてみると生育管理のいきとどいた栽培種のもの、農家の庭先などに植えられたものとはその生育条件、例えば肥料の施し具合などかなりの差異があると考えられる。しかしその成分に大差のない点を考えると生育条件による成分変動はそれほどないように考えられるが詳細は今後の研究に待たねばならない。

以上日本産のフキの chemovar の存在如何を見極めるにあたっての主な問題点について考察を加えたが、これら問題点の他にいくつかの検討すべき点があるので次にあげてみる。

フキは最初にも述べたように雌雄異株の植物であり、今津・藤下氏¹⁰⁾の研究によれば、フキの雌雄両株の存在比率は生育場所により異なるが、野生種のものでは大体1:1に近い。

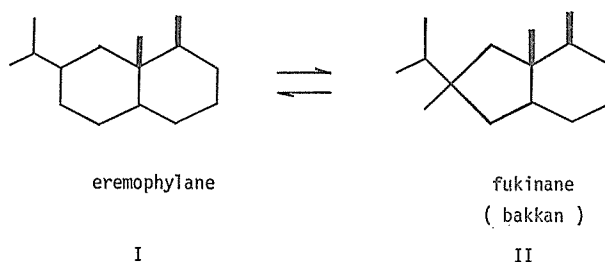


Fig. 4 eremophyllane, fukinane 両骨格間の相互交換

しかし栽培種のものではどちらか一方に限定されることの多いことを報告している。この点を考慮すると雌雄株別の成分の比較が一つの興味ある課題となるであろう。

次にフキには染色体数 $2n=58$ のものと $3n=87$ の2種のもが知られているが、この事に関しても今津・藤下氏¹⁰⁾によって日本全土にわたって詳しく調査され発表されている。この報告によると染色体数58の2倍体と染色体数87の3倍体の株の生育比は地域によりかなり異なりその成因についての考察もなされている。この染色体数の異なるフキすなわち2倍体の株と3倍体の株との成分の変動を調べることも今後の課題であろう。

一方私達が現在までに成分分析を行なった約120点のサンプル中には fukinone, fukinone, isopetasin を夫々主成分とするもの多く見出されたが、中には種々の成分を同じ位ずつ含有しているものもあった。また上記3種の chemovar fukinone, chemovar fukinone, chemovar isopetasin に於いても主成分に随伴して必ず他の成分が少量ではあるが存在するという事は、これらフキの成分であるセスキテルペノイドの生合成、特にエレモフィラン骨格をもつものとフキナン骨格（バックカン骨格）をもつものとの生合成上の関連について示唆しており非常に興味のある点である。すなわち図4に示すようにエレモフィラン骨格、Iとフキナン骨格、IIとは相互に転換しうると考えられる。そしてこの事に関していくつかの仮説も提出されているが未だ実験的な証明研究はなされていない。しかしフキの chemovar のうち両方の骨格の物質を併せ持つものについて実験を行なえばこれら物質の生合成についてかなりの知見が得られるものと期待される。

IV 実験の部

1) フキのとうから各種セスキテルペノイド含有画分の抽出(表5, No. 43を例として)一採集したフキのとう(650g)を新鮮なうちに細断し、これにメタノール(1.3l)を加えて1週間浸漬した。メタノール抽出液(800ml)を減圧下で濃縮し水溶液(130ml)を得た。この水溶液をベンゼンで4回抽出し、ベンゼン抽出液を芒硝で乾燥後溶媒を溜去して暗緑色の粘調なシラップを得た(638mg)。このシラップをアルミナカラム(半井製活性アルミナ300, 20g)でクロマトグラフィーを行ない、ベンゼン(200ml)溶出画分として淡黄色シラップ(245mg)、酢酸エチル(200ml)、溶出画分として黄色シラップ(56mg)、メタノール(200ml)、溶出画分として緑色シラップ(136mg)を夫々得た。

2) アルミナカラムベンゼン溶出画分の薄層クロマトグラフィー(TLC)による検索(一)で得られたベンゼン溶出画分は TLC で図5に示すようなクロマトグラムを与えた。発色試

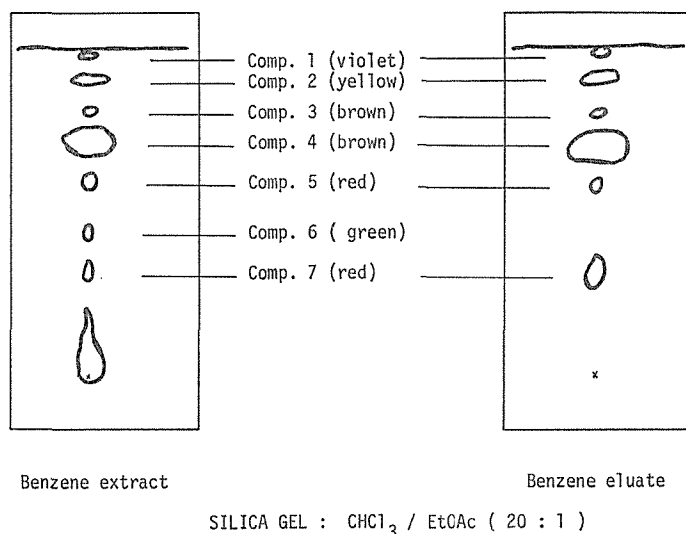


Fig. 5 ベンゼン抽出物および溶出部の TLC

葉として10%エタノール性硫酸を用いると、各スポットは夫々図5に示したような特徴ある発色を示す。このNo. 43のサンプル（長野県伊那市手良産）の場合には Comp. 4 に相当するスポットが非常に大きく、これは標準の fukinolide (bakkenolide B) に一致した。その他のスポットを示す物質、Comp. 1, 2, 3, 5, 7については別途実験により成分の同定されたものがかなりあるが、これについては別の機会に詳しく発表する予定である。

3) アルミナカラムベンゼン溶出画分のガスクロマトグラフィー (GLC) による検索—1) のように処理して得られたベンゼン溶出画分を APGL, SE-30 または OV101カラムを用い、カラム温度はサンプルにより180°, 200°, 230°, 250°, 270°C 等を適当に選び測定した。表2~5に示した含量 (%) は上記カラム条件下で測定して得られたガスクロマトグラムから各ピークの面積測定法により算出したものである。図6にいくつかの GLC 分析例を示す。

V 要 約

日本産フキ (*Petasites japonicus* Maxim.) のフキのとう (花茎) について、1970年から1977年にかけて毎年3月から4月にかけて本邦中央部を中心に採集してサンプル約120点を得た。このサンプルの成分分析をセスキテルペノイドを中心に行ない、次のような結論を得た。

1) 日本産フキは一属一種しか存在しないが、その化学成分系、すなわち chemovar はかなり存在することを初めて明らかにした。

2) これら chemovar のうち主なものは a) fukinone 系, b) fukinolide (bakkenolide B) 系, および c) isopetasin 系の3種である。

3) 各 chemovar の地域的な局在化についてはもっと分析サンプル数を多くしないと結

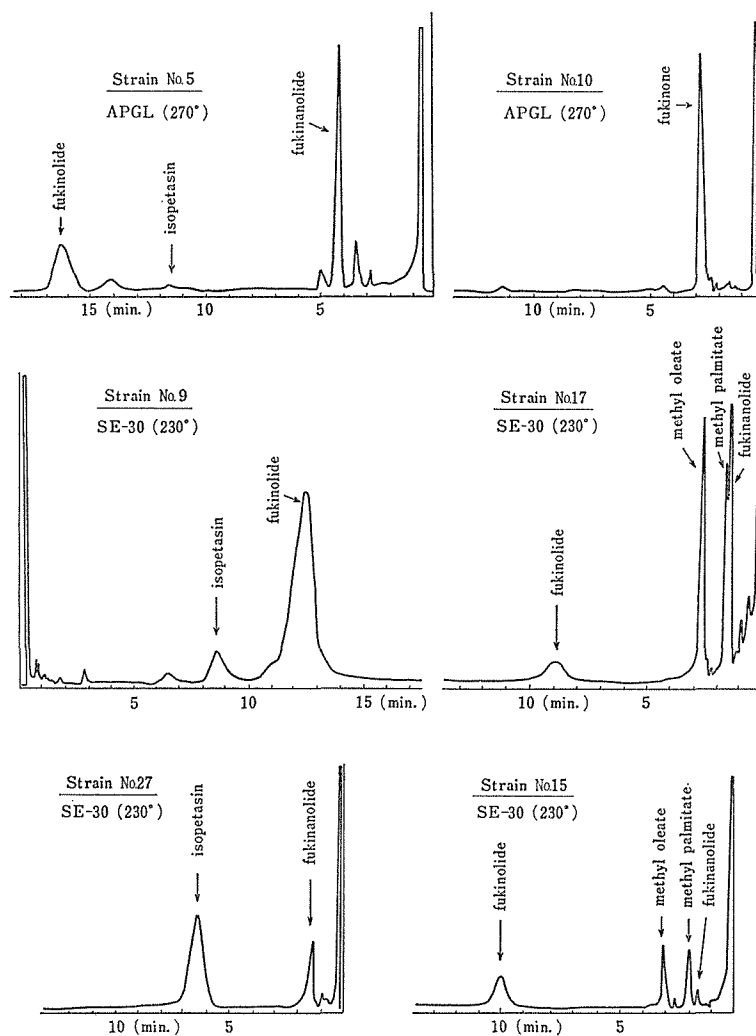


Fig. 6 フキ (*P. japonicus* Maxim.) 各化学成分系
のガスクロマトグラム

論は出しにくいがある程度の傾向はあることが認められた。

本研究に際し、フキのとうの成分研究を専攻研究テーマに選び¹⁾、種々実験を精力的に手伝っていただきました次の諸氏に深く感謝の意を表します。岩田清道、香村正男、須賀久、茂木貞夫、古川裕子、神谷隆広、蒔田かほる。

なお本研究の概要は昭和53年度日本農芸化学会大会（名古屋）において発表した。

参 考 文 献

- 1) H. Shibata and S. Shimizu: Agric. Biol. Chem., 42 1427 (1978)

- 2) a) 栗原藤三郎, 呂勝雄, 武田秀雄: 東北薬科大学研究年報, 13 75 (1966)
b) 栗原藤三郎, 呂勝雄, 西山行大: 同上, 11 115 (1964)
c) 栗原藤三郎, 高瀬宗章, 飯野なほ子: 薬誌, 82 1070 (1962)
d) 栗原藤三郎, 菊地正雄: 同上, 91 775 (1971)
e) 栗原藤三郎, 菊地正雄: 同上, 92 210, 635 (1972)
- 3) a) K. Naya, I. Takagi, Y. Kawaguchi and Y. Asada: Tetrahedron, 24 5871 (1968)
b) K. Naya, F. Yoshimura and I. Takagi: Bull. Chem. Soc. Japan, 44 3165 (1971)
c) K. Naya, M. Hayashi, I. Takagi, S. Nakamura and M. Kobayashi: *ibid.*, 45 3673 (1972)
d) I. Takagi, Y. Tazuke and K. Naya: *ibid.*, 50 3320 (1977)
e) K. Naya, M. Kawai, M. Naito and T. Kasai: Chemistry Letters, 241 (1972)
- 4) a) N. Abe, R. Onoda, K. Shirahata, T. Kato, M. C. Woods and Y. Kitahara: Tetrahedron Letters, 369, 1993 (1968)
b) K. Shirahata, T. Kato, Y. Kitahara and N. Abe: Tetrahedron, 25 3179, 4671 (1969)
c) 北原喜男, 安部信夫, 加藤忠弘, 白幡公勝: 日本化学雑誌 90 221 (1969)
- 5) a) L. Novotný, V. Herout and F. Sorm: Collection Czech. Chem. Commun., 27 1400 (1962)
b) L. Novotný et al: *ibid.*, 27 1393 (1962)
c) L. Novotný and V. Herout: *ibid.*, 27 2462 (1962)
d) L. Novotný et al: *ibid.*, 29 1922, 2182, 2189 (1964), 31 371 (1966)
e) L. Novotný et al., Tetrahedron Letters, 1961 697, 1968 1401.
f) L. Novotný et al: Phytochemistry, 5 128 (1968), 7 1349 (1968)
- 6) S. Sakamura, T. Yoshihara and K. Toyoda: Agric. Biol. Chem., 33 1795 (1969)
- 7) a) K. Yamada, H. Tatematsu, M. Suzuki, Y. Hirata, M. Haga and I. Hirono: Chemistry Letters 461 (1976)
b) 引地学, 古谷力, 飯高洋一: 第20回天然有機化合物討論会講演要旨集 P.388 (1976)
- 8) G. R. Jamieson, E. H. Reid, B. P. Turner and A. T. Jamieson: Phytochemistry, 15 1713 (1976)
- 9) a) L. Novotný, J. Toman and V. Herout: Phytochemistry, 7 1349 (1968)
b) L. Novotný et al: *ibid.*, 5 1281 (1966)
c) V. Herout: 第7回国際精油会議京都大会, 特別講演要旨 (1977)
- 10) a) 今津正, 藤下典之: 園芸学会雑誌: 30 291 (1961)
b) 今津正, 藤下典之: 同上, 31 293 (1962)
- 11) a) 岩田清道: 卒業論文 (1971)
b) 香村正男: 卒業論文 (1971)
c) 須賀 久: 卒業論文 (1973)
d) 茂木貞夫: 卒業論文 (1973)
e) 古川裕子: 卒業論文 (1974)
f) 神谷隆広: 卒業論文 (1975)
g) 蒔田かほる: 卒業論文 (1978)

Chemovars of Japanese Butterburs (*Petasites japonicus* Maxim.)

By Hisao SHIBATA and Sumio SHIMIZU

Laboratory of Analytical Chemistry, Fac. Agric., Shishu Univ.

Summary

We have been investigating the constituents of the buds of about 120 strains of *P. japonicus*, which were growing mainly in the central part of Japan, and found many types of chemovars. These chemovars contained eremophylane and its related sesquiterpenoids such as fukinone, fukinanolide (bakkenolide A), fukinolide (bakkenolide B) and isopetasin, which are main principles of the characteristic odor and bitter taste of the bud of *P. japonicus* Maxim.

Of these strains, we found three typical chemovars, and the main components of which were fukinone, fukinolide (bakkenolide B) and isopetasin respectively.

This is the first report about the chemovars of *P. japonicus* Maxim. and this result is very interesting from the view point of the biogenetical and chemotaxonomical studies.