することも興味あることである。

4. 要 約

茶花弁のポリフェノール類をペーパークロマトグラフを用いて検索した結果、白色の茶花弁中にも茶葉中に含まれる種類とほとんど同じものが、似たような含有比率で存在していることを知った。

最後に本実験に終始御指導を賜りました九大、大島博士に感謝します。

5. 文 献

- 1) 大島, 中林, 坂本: 農化, 28, 264 (1954),

- 2) CARTWRIGHT, R. A. and E. A. H. ROBERTS: *J. Sci. Fd. Agric.*, 5, 593 (1954).

Summary

As the results of study on the polyphenols in the petals of tea flower by paper chromatography, it was found that almost all kinds of polyphenols, especially catechins, contained in the tea leaves existed also in the petals of the flower.

(Aug. 25, 1956)

茶 の 花 の 成 分 の 研 究

(その2) 茶花弁よりカフェインの分離

鹿児島県農業試験場枕崎紅茶試験地 坂 本 裕

Studies on the Chemical Components of Tea Flowers

(*Camellia theifera assamica* and its Hybrids)

(Part 2) Isolation of Caffeine from the Petals

By Yutaka SAKAMOTO

茶花弁のメタノール抽出液からフラボノイドの分離操作中に、メタノールを溜去した水層を酢酸エチル抽出し、中性ついで塩基性両酢酸鉛塩の沈澱を除いた濾液からカフェインを分離した。

カフェインを含む植物は僅か数種を数えるのみで、含有部位は常に葉に多量に見出され、根及び木部にはほとんどなく、樹皮及び花の量は区々でカカオ等では種子に多いという。茶は葉に2~5%ほど含まれていることが知られているが、その他の部位の含有量については知られていないように思う。〔註〕

前述のようにして著者が分離したところ、茶花弁には僅かながら含まれていることを知ったので、更に正確な含有量を知るために、常法に基き定量的にカフェインの分離を行った。その結果、花弁中には0.1%の含有率で存在することを知った。

1. 実 験 の 部

1. 試 料

1954年秋、當場育成中の茶樹の新鮮茶花の花弁を手でむしりとり、直ちに80°Cで乾燥して粉碎し300gを供試した。また定量に用いた試料は、1955年9月再び新鮮茶花を集め、他の部位の混入に注意し、4枚の白色花弁のみをていねいにむしり取り、直ちに80°Cに乾燥粉碎して100gを調整した。

2. 分 離 の 方 法

粉末茶花弁300gを計3.5Lのメタノールで3回浸出、炭酸ガスを通じつつ減圧濃縮、水及びクロロホルムを加えてクロロホルム層を除き、水層から酢酸エチルで数回抽出を行い、酢酸エチル液を再び炭酸ガス通気の下に減圧濃縮して酢酸エチルを除き、残層に中性酢酸鉛を加えて沈澱を除き、濾液にアンモニア水を加えて生ずる沈澱を除いて濾液を硫化水素で脱鉛、湯煎上に濃縮して後吸収板上に乾燥、白色析出物400mgを得た。これを少量の熱水にとかし脱色する。フラスコにかかるくぐらせてデ

シケーター中に放置しておくと、絹糸状の美しい光沢を有する長針晶を析出する。母液を傾瀉して除き、結晶のみを稀エタノールにとかし脱色、再結晶すると昇華性の白色結晶を得る。検鏡すると無色の長針晶として認められる。

3. 結晶の分析

この結晶は冷水可溶、温水、メタノール、エタノール、クロロホルム、エーテルに易溶、*n*-ブタノール：酢酸：水 = 4:1:2 vol% で展開、B. P. B. で現像すると、紫地にコバルト色のスポットとして認められる。R_f 0.83

元素分析

試料	CO ₂	H ₂ O	C	H
3.398mg	6.088	1.550	48.90	5.10
3.450	6.201	1.564	49.05	5.07
試料	N ₂ cc	°C	mm	N
3.241	0.763	21.0	759	27.31
3.231	0.764	21.5	762	27.47

カフェイン C₈H₁₀O₂N₄ として

C	H	N
49.48	5.18	28.86

結晶の mp 236°C. 純カフェイン (mp 236°C)

と混融しても融点降下を示さない。したがってここに得られた結晶はカフェインであると認められた。

4. 花卉よりカフェインの定量的分離

前述の実験はカフェインを副産物として得たので、定量的に含有量を知るために更に分析試料を調整し、常法クロロホルム法を用いて実験を行った。

粉末 100 g を約 5 倍量の水で 1 時間熱浸 3 回くり返し、抽出液は湯煎上に約 300 cc まで濃縮、冷却後減圧濾過、濾液に中性酢酸鉛水溶液を加えて生ずる沈澱を除き、その濾液にアンモニア水を加えて生ずる沈澱を除き、濾液は硫化水素で脱鉛後再び湯煎上に濃縮する。濃縮液をクロロホルムで 10 回振出し、その際析出する白沈を除き、クロロホルム可溶部はソックスレー 抽出器でクロロホルムを回収しつつ濃縮、クロロホルムを完全に蒸発して針晶約 200 mg を得た。

これは黄色に着色しているのでそのまま定量をつづけず、これを 50% アルコールにとかし可溶部と不溶部に分ける。可溶部は脱色し、アルコールを蒸発して、デシケーター中に乾燥して白色針晶をうる。まだ黄色夾雑物を認めるので、更に 70% メタノールに溶かし脱色、メタノール蒸発後クロロホルム抽出、クロロホルム回収後稀アルコールに溶かし脱色、デシケーター中に乾燥して昇華性の白色結晶 153.1 mg を得た。

デシケーター中に乾燥しておくと褐色に着色する部分を生ずるので、更に水に溶解、脱色、クロロホルム抽出の操作を 3 回くりかえし白色の結晶 103 mg を得た。この結晶は顕微鏡下で短い無色柱状結晶として認められる。mp 236°C, 純カフェイン 236°C に合致する。

元素分析

試料	CO ₂	H ₂ O	C	H
3.973mg	7.111	1.792	48.85	5.05
4.238	7.601	1.919	48.95	5.07

試料	N ₂ cc	°C	mm	N
3.803	0.914	21.0	764	28.04
5.298	1.277	21.5	765	28.12

カフェイン C₈H₁₀O₂N₄ として C 49.48; H 5.18; N 28.86

よつてここに得られた結晶はカフェインであり、花卉乾物中に約 0.1% 含まれることを知つた。

なお茶の中にはテオフィリン (1,3-ジメチルキサンチン)、テオプロミン (3,7-ジメチルキサンチン) が含まれているが、前者の mp 268°C, 後者 351°C で、カフェイン (1,3,7-トリメチルキサンチン) の 236°C と著しく異なる。

本研究を実施するに当り始終御懇切な御指導並びに元素分析を行つて下さつた九大、大島博士に深い感謝の意を表します。

2. 文 献

- 1) 東大農学部編：農芸化学分析書上巻 174.

【註】昭和30年10月鹿児島市における研究発表会で講演後、茶花のカフェインについては古く鈴木梅太郎博士の研究がある旨知つたので、京都茶研酒戸氏に文献調査の依頼をしたところ、次のように回答を得たので併記する。

- 1) 鈴木梅太郎：東京帝大農学部学術報告，4，289～296，297～298（明治34年）。
- 2) HARLAR C. R.: *The Culture and Marketing of Tea* (1933).

Part II. 第6章 (p. 99～123) に次の記載がある。

茶樹の部位	カフェイン%
第1及び第2葉	3.34
第5及び第6葉	1.5
5葉と6葉の間の莖	0.5
茶花	0.8
青果の殻	0.6
種子	nil
若葉の毛	2.25

- 1) の文献は見る機会をもっていない。
- 2) HARLAR は茶花 0.8% としているが、これはおそらく全花であろう。著者ののは4枚の白色花卉のみである。

Summary

I have isolated 0.1% caffeine on dry basis from the petals of tea flowers.

(Aug. 25, 1956)