Summary

The hemicellulose preparation used in this investigation has been isolated from pectin-free sawdust of elm wood (*Ulmus Davidiana* Planch. var. *Japonica* NAKAI.) by the extraction with cold 4% NaOH.

The hemicellulose is a white powder which does not reduce Fehling's solution and gives no blue coloration with iodine, but gives positive naphthoresorcin test of uronic acids and their anhydrides, and it is laevo-rotatory: $[\alpha]_D^{18} = -96.0^\circ$ in 2% NaOH solution.

The hemicellulose gives *d*-xylose and xyloglucuronic acid on the acid hydrolysis and possesses analytically a molar ratio of sugar units of approximately 9 *d*-xylose to glucuronic anhydride, therefore, it may be naturally concluded that the hemicellulose consists of *d*-xylose and xyloglucuronic acid units, which molar ratio is approximately eight to one, that is, the composition of hemicellulose may be expressed by the following formula: $[(C_6H_8O_4)_8 \cdot (C_6H_6O_4 \cdot C_6H_8O_6)_1]_n$.

ナフトエ酸誘導體の生長素性に就て (植物ホルモンの性質の研究 第 5 報)

三 井 哲 夫, 田 村 淳 夫 (京都大學農学部農産製造學研究室)

昭和 25 年 9 月 20 日 受理

The Growth-Promoting Activity for Plants of Naphthoic Acid Derivatives.

(Studies on the Plant-Hormones. V)

By Tetsuo MITSUI and Atsuo TAMURA (Dept. of Agric., Kyoto Univ.)

著者等の一人は前報⁽¹⁾に於て、トマト幼苗を使用して、上偏成長の誘致によつて植物生長素の作用力を試験する方法を考案し、この方法によつて既知の生長素群を試験した結果を發表した。又第 3 報⁽²⁾に於ては當時發表せられていた⁽³⁾植物生長素作用具現の爲の化學構造條件に合致しない物質中にも、生長素性を有する物質の存在する事を指摘し、その證として naphthoic acid-1 の誘導體中 1,4-dihydro-, 3,4-dihydro-, 1,2,3,4-tetrahydro-naphthoic acid-1 が強力な發根力を有する事を發表した。本報に於ては上記の naphthoic acid-1 の誘導體以外の誘導體及び、これに併せて naphthoic acid-2 の諸誘導體を合成し、これ等に就て、前報の方法によつて試験した結果に就て發表する。

本研究は武居教授の御指導の下に行つたもので茲に感謝の意を表すると共に、本研究の研究費の一部は文部省科學研究費に仰いだもので、併せて當局に謝意を表する次第である。

I. 供試物質 本研究の爲に合成供試した物質は Table 1 及び Fig. 1 に示した。

Table 1.

I. Derivatives of naphthoic acid-1 :

- Naphthoic acid-1 (I)
- 1,4-Dihydro-naphthoic acid-1 (II)
- 3,4-Dihydro-naphthoic acid-1 (III)
- 1,2,3,4-Tetrahydro-naphthoic acid-1 (IV)
- Decahydro-naphthoic acid-1 (V)
- 1,2-Dibromo-3,4-dihydro-naphthoic acid-1 (VI)
- 2,3-Dibromo-1,4-dihydro-naphthoic acid-1 (VII)
- 2,3-Dioxy-1,4-dihydro-naphthoic acid-1 (VIII)

II. Derivatives of naphthoic acid-2

- Naphthoic acid-2 (IX)
- 1,2-Dihydro-naphthoic acid-2 (X)
- 1,4-Dihydro-naphthoic acid-2 (XI)
- 3,4-Dihydro-naphthoic acid-2 (XII)
- 1,2,3,4-Tetrahydro-naphthoic acid-2 (XIII)
- 5,6,7,8-Tetrahydro-naphthoic acid-2 (XIV)
- Decahydro-naphthoic acid-2 (XV)
- 3-Oxy-naphthoic acid-2 (XVI)

Fig. 1

II. 試験結果 これ等の諸物質についての試験結果を前報の方法によつてグラフに表示した(Fig. 2.).

III. 試験結果の考察 Naphthoic acid 誘導體中著者の試験の範囲内では, 第3報に發表した以外の物質中には新に特に有効なものは發見し得なかつた. 發根力の強力な 3,4-naphthoic acid-1 は上偏成長誘致の作用は甚だ微弱である事は興味深く, これは, 發根促進を上偏成長誘致の兩生理作用を發現せしめる化學構造上の因子が異つてゐる事を暗示するものと考えられる. 本試験の範囲内で最も強力であつたものは 1,4-dihydro-naphthoic acid-1 であり, これに次いで 1,2,3,4-tetrahydro-naphthoic acid-1 で, 既知の生長素と同一の試験方法⁽¹⁾によつて比較すると前者は(indole-3)-acetic acid に近く, 後者は(naphthoxy-2)-acetic acid に匹敵している.

Table 2.

Name of substance	Lowest concentration producing epinasty
(Indole-3)-acetic acid	0.001~0.0001%
1,4-Dihydro-naphthoic acid-1	0.001
1,2,3,4-Tetrahydro-naphthoic acid-1	0.1~0.01
(Naphthoxy-2)-acetic acid	0.01
3,4-Dihydro-naphthoic acid-1	1.0~0.1
2,3-Dibromo-1,4-dihydro-naphthoic acid-1	1.0~0.1

最低有効濃度について, 既知の生長素と比較すると

Table 2. のようである.

左表以外の供試物質は無効であつた. このように naphthoic acid-2 の部分水素添加體は, その構造が生理的に有効な acid-1 と近似的であるにもかかわらず, 全く無効である事は, (naphthyl-1)-acetic acid の場合と考え併せて興味深い處である.

猶前報に於て報告したように, 供試濃度の低下に伴う作用力の減退の様子について見ると, 1,4-dihydro-naphthoic acid-1 は (indole-3)-acetic acid の變化と近似的で, (naphthyl-1)-acetic acid のそれのようにはげしくはない. この事は, 生長素として實用に供する場合に, 1,4-dihydro-naphthoic acid-1 は使い易く, 天然の生長素に近づいたものと云い得られる.

このように炭素環状核に直接-COOH 基の結合した物質中に, 發根促進, 上偏成長誘致性を強力に有する物質のある事を知り得たが, 現在迄に知られている生長素性物質中に只一つ, 2-bromo-3-nitro-benzoic acid⁽⁴⁾があるが, この物質は細胞の伸長力を欠いているものであつて, 著者の實驗に於ても確め得た處である. この物質以外には, この種の型の生長素性物質は知られていない.

VI. 供試物質の合成 1,4-Dihydro-naphthoic acid-1: 本物質の合成法については既に報告した處であるが, 本物質の融點について 84~85° が正しく, 第3報記載の 96° は誤記で, こゝに訂正する.

3,4-Dihydro-naphthoic acid-1: 第3報記載の方法によつて合成し融點 121° の純品を使用した.

1,2,3,4-Tetrahydro-naphthoic acid-1: 第3報記載の方法よりも, 上記の dihydro-誘導體を PtO₂ を觸媒として水素添加の方が純品が得られ易い. 即ち 1,4-acid 20g を 1N 苛性ソーダ液で中和溶解せしめ, PtO₂ 0.5g を豫め還元して得た白金黒に加え, 室温で水素添加を行つた. 水素吸収量 2.6l (理論量の 96%) であつた. 濾過後, 濾液に過マンガン酸カリ粉末少量を加え, 1時間放置し未反應の不飽和酸を分解し(極く少量であつた)過剰の酸化劑を亜硫酸で分解した後濾過し, 濾液を鹽酸酸性にすると油狀物が分離し, 間もなく固化

Fig. 2

した。これを濾集水洗後、稀メタノールから再結すると融點 83° の純結晶が得られた。この結晶のアルカリ溶液に稀過マンガン酸カリ液を加えて安定である事を確めた。

Decahydro-naphthoic acid-1 : 1,4-Dihydro-naphthoic acid-1 0.20 g を氷醋酸 8 cc に溶解し、 PtO_2 0.18 g で接觸水素添加した。この場合 1mol の水素を吸収した後は吸収量は減ずるが 2 時間後には 4.17mol の水素を吸収して停止した。濾過後水を加え、冷却して析出する結晶を集め、石油エーテルで再結すると融點 123° の鱗片状結晶となった。

1,2-Dibromo-3,4-dihydro-naphthoic acid-1⁽⁵⁾ : 3,4-Dihydro-acid 2g を、クロロホルム 4cc に溶解し、これに臭素 2g とクロロホルム 2cc の溶液を加え冷却放置して析出する結晶を濾集し、クロロホルムで洗滌して融點 151° (分解) の結晶を得た。

2,3-Dibromo-1,4-dihydro-naphthoic acid-1⁽⁵⁾ : 1,4-Dihydro-acid を前記同様に處理して臭素化した。この物質はクロロホルムに易溶で、反應溶液に石油エーテルを加えて析出せしめ、融點 125° (分解) の結晶を得た。

2,3-Dioxy-1,4-dihydro-naphthoic acid-1 この物質の合成は第 3 報に記載した。

Naphthoic acid-2 : β -Naphthylamine 71.5 g を常法のように鹽酸と亞硝酸ソーダで處理して diazo 化し、これを臭化水素酸-亞臭化銅の溶液中に滴下後、水蒸氣蒸溜を行つて β -bromo-naphthalene 73g を得た。これを酒精から再結して、融點 $56\sim 57^{\circ}$ の無色鱗片状結晶 60g を得た。又上記 diazonium 鹽溶液を沃化カリと類似的に處理して β -iodo-naphthalene を得た。この β -bromo-naphthalene 41g を GRIGNARD 反應によつて炭酸ガス處理を行い、融點 $179\sim 180^{\circ}$ の β -naphthoic acid 10.1 g を得、猶出發物 22.1 g を回收した。 β -iodo-naphthalene を出發物とする時は反應し易い。

又 β -naphthylamine を diazo 化し、これをシヤン化第一銅で處理して nitril となし、次に加水分解する方法も試みたが収量が悪かつた。

1,2-Dihydro- 及び 1,4-Dihydro-naphthoic acid-2⁽⁶⁾ : Naphthoic acid-2 4g を苛性ソーダ 1.5 g 及び水 50cc の溶液に溶解し、氷冷、攪拌及び炭酸ガスの通氣を行いつつ 3% ナトリウムアマルガム 60g で還元を行つた。2 時間後、水銀を除去し、鹽酸酸性となし、析出沈澱を濾集乾燥した。これは異性體の混合物であるので、1.3% 苛性カリ液で中和溶解せしめ、不溶物を脱色炭と共に除去し、濾液に 1N 鹽酸を分別的に注加し、析出する結晶を別々に集め融點を測定した。

No.	Volume of HCl added	Melting point of liberated acid
1	2	153°
2	1	$155\sim 156$
3	1	$154\sim 156$
4	1	154
5	1	$150\sim 151$
6	2	$103\sim 104$
7	3	$101\sim 102$
8	4	$101\sim 102$
9	4	$100\sim 100.5$
10	4	$100\sim 100.5$

この内 1~5 番を合し、ベンゼン及び石油エーテルで再結して融點 $160\sim 161^{\circ}$ の 1,4-dihydro-naphthoic acid-2 の結晶 0.5 g を得た。6~10 番は合してベンゼンで再結して融點 $100\sim 101^{\circ}$ の 1,2-dihydro-naphthoic acid-2 2.3g を得た。

3,4-Dihydro-naphthoic acid-2 : 上記の 1, 2-dihydro-acid 1.3g を 30% 苛性カリ液 15cc と共に、5 時間逆流煮沸して得られる酸を、分別沈澱によつて精製し、更に 50% 醋酸で 2 度再結して融點 118° の 3,4-dihydro-acid 0.45g を得た。

1,2,3,4-Tetrahydro-naphthoic acid-2 : 1,4-Dihydro-naphthoic acid-2 を PtO_2 を觸媒として水素添加して融點 $95\sim 96^{\circ}$ の過マンガン酸カリに安定な tetrahydro-acid を得た。

Decahydro-naphthoic acid-2 : 1,4-Dihydro-naphthoic acid-2 0.20 g を氷醋酸中 PtO_2 0.17 g で水素添加した。吸収は decahydro-naphthoic acid-1 の場合と同様に経過して、理論量の 110% (117 cc) を吸収して停止した。濾別後水を注加し、析出物を少量の石油エーテルから再結して、融點 $79\sim 80^{\circ}$ の結晶を得た。

5,6,7,8-Tetrahydro-naphthoic acid-2 : Tetraline を naphthalene の場合と同様に chloromethyl-化して得られる粗 5,6,7,8-tetrahydro-2-chloromethyl-naphthalene⁽⁷⁾ を蒸溜して沸點 $142\sim 144^{\circ}/12.5\text{mm}$ の

溜分を別ち、これをアルカリ中過マンガン酸カリで酸化して融點 124~126° の粗カルボン酸を得これをアルカリに溶解し、脱色炭で処理した後分別的に鹽酸を加えて、最初に析出する物質（融點 146.5~148°）を稀メタノールから再結して融點 149~151° の純結晶を得た。

3-Oxy-naphthoic acid-2 : 市販品を精製して供試した。

- (1) 三井 : 農化., 24, 465(1951)
- (2) 三井, 田中, 武居 : 農化., 20, 468(1944)
- (3) KOEPFLI, THIMANN, WENT : *J. Biol. Chem.* 122, 763(1938)
- (4) HITCHCOCK, ZIMMERMAN : *Contr. Boyce Thompson Inst.*, 12, 321, 497(1942) ; 13, 273(1943)
- (5) KAMM : *J. Amer. Chem. Soc.*, 38, 419(1916)
- (6) DERICK, KAMM : *J. Amer. Chem. Soc.*, 38, 400(1916)
- (7) D. R. P. 519807 C., 1931, II, 124

Summary

The growth-promoting activity for plants of naphthoic acid derivatives (Table 1 and Fig. 1) was tested by the previously reported method.⁽¹⁾

The results obtained are illustrated in Fig. 2. Two strongly active and two slightly active substances were found among the sixteen derivatives of naphthoic acid tested.

These are 1,4-dihydro-, 1,2,3,4-tetrahydro-, 3,4-dihydro- and 2,3-dibromo-1,4-dihydro-naphthoic acid-1 and the relative activities of these substances are shown in Table 2.

It had been found that these epinasty-active substances had also the activity for induction of adventitious roots.

It is interesting that these strongly active substances have been found among the compounds which have a carboxyl group attached directly to the carbon ring.

分配クロマトグラフ法によるタンニン及び色素の研究

(第1報) クエルセチン及び其の3位配糖體の分析

大島 康 義, 中 林 敏 郎 (九州大學農學部生物化學研究室)

昭和年 25 月 9 日 27 受理

Studies on Tannins and Pigments by Partition Chromatography. Part 1. Analysis of Quercetin and Its 3-Glycosides⁽¹⁾

By Yasuyoshi ÔSHIMA and Toshio NAKABAYASHI.

(Biochemical Laboratory, Fac. Agr., Kyushu University.)

Quercetin 及び其の3位の配糖體である quercitrin, isoquercitrin 及び rutin は植物界に分布のかなり廣い色素で最近その藥理作用も注目されている⁽²⁾。之等は構造上其の3位に配當されている糖類の差のみで理化學

R=H...Quercetin

R=Rhamnose...Quercitrin

R=Glucose...Isoquercitrin

R=Rhamno-glucose...Rutin

的性質が極めて類似し、之等が混在している場合に定性的に分離確認するのは容易でない。

我々は濾紙配分クロマトグラフ法を使つて之等4種の flavonol 類を分

離確認し更に之等の構造の決定にも應用出来るという結果を得た。

實驗の部

Isoquercitrin : 奥正己⁽³⁾氏の方法に従い桑の葉から抽出した。即ち5月下旬魯桑の葉を採取し熱風乾燥後粉碎した。その5kgを80%エタノールで3回煮沸抽出し、エタノールを溜去濾過し濾液をエーテルで洗った殘液に中性醋酸鉛溶液を加えて出来る黃色沈澱を濾別し、之を稀硫酸及び硫化水素で分解後濾過し、濾液を減壓で濃縮しトルオールを加えて1週間冷所に放置して生ずる黃色沈澱を集め熱水及び稀ピリジン水から3回再結