植物タンニンの化学*

最近の展望

大 島 康 義 (九州大学農学部)

皮革製造は世界で最も古くから知られている技術の一つで、既に 5000 年も前にエジプトで *Acacia nilotica* をタンニン原料として用いていた事が知られている。紀元前 600 年頃には地中海沿岸で一般に知られて、次第に世界に広まって行った。しかし 18 世紀末迄は化学物質としてのタンニンは知られておらず、鞣皮に用いる植物の単なる物理作用と考えられていた。1736 年 Lewis⁽¹⁾ が始めて鞣皮物質中の収斂性のもとになる物質の存在を提唱し、Macquer が現在タンニン酸と言っているものを始めて取出し⁽²⁾、タンニン化学の端緒を開いた。Tanning (皮なめし) なる語は古くから用いられていたが、物質としての Tannin という言葉はそれ以後に初めて用いられた。以来各種タンニン材中のタンニン成分が抽出されて化学的研究が行われ次第に発展したが、近年に至りペーパークロマトグラフィーの発達により画期的な進歩を遂げた。しかし、タンニンは構造が複雑で反応性に富む為に化学構造の解明には多くの困難を伴い、現在尚不明のものも多く、タンニンの植物体内に於ける生成機作や鞣皮の機構等も不明の点が多い。

1. 分類と化学構造

タンニンは植物界に広く分布し、その水溶液は強い収斂性を有し、皮を革に変化させる性質を有している。大部分は複雑な構造を有しているが、ポリヒドロキシフェノールを基本構造としている。

一般に石灰、アルカロイド、醋酸鉛、蛋白質等で沈澱し、鉄塩によって緑色乃至青色を呈する。水によって植物体から抽出され、水では抽出されずに有機溶媒によってのみ抽出される物質にはタンニン作用はない。

タンニンはその語源より示される様に皮をなめす性質を持つ物質に限定すべきである。その為にはコラーゲンと cross linkage をなすに充分の大きさを持ち、又幾つかの点で結合するだけの充分の尿酸基を持っていない。天然に存在するポリフェノール化合物の中、分子量が 500 以下のものではこの性質は非常に弱い。従って没食子酸等の低分子ポリフェノールをタンニンに含めるのは妥当でない。又分子量が余り大きくてもコラーゲンと結合し難くなる。例えば縮合によって得られる合成タンニンは分子量が 2,000~3,000 以上になると鞣皮作用は弱くなる。典型的なタンニンは分子量が 600 から 2,000 の間にあり⁽³⁾、鞣皮作用のあるタンニンは容易に透析される⁽⁴⁾。ガロタンニンの場合 trigalloyl glucose からタンニン作用が始まり pentagalloyl glucose の時その作用が最も強い⁽⁵⁾。この様にタンニンは適当な大きさの分子量をもったポリフェノール物質であるが、その作用の基本となる構造については今の処明かでない。分子中に或る基本構造があると鞣皮作用を示すと言う様な事はなく、没食子酸の誘導体であったり、カテコールの誘導体であったり、又分子全体の構造式もさまざまである。クロマトグラフィーで検べると、一本の木でも全く異ったタンニンを有する。例へば解やワットルでは材と樹皮では異ったタンニンを持っている。この様にいろんな分子形態をとりながら尚且植物全体としてタンニンを眺めた場合、全く種類の異った植物から得られるタンニンが、或る類似した構造をもち、余り大きな差は見られない。

現在皮革製造その他実用面では Stenhouse-Procter の分類⁽⁶⁾ (分解産物よりピロガロールタンニンとカテコールタンニンに二大別する) が用いられているが、この分類は部分構造に基いたもので天然物を取扱う場合には次の Perkin⁽⁷⁾ の分類に従った方が便利である。

(1) 加水分解し得るタンニン (Hydrolysable tannin)

- a. デプシード型タンニン又はガロタンニン
- b. デフェニールジメチロリッド型タンニン又はエラグタンニン

(2) 縮合型タンニン (Condensed tannin)

ピロガロールタンニンは加水分解し得るタンニンが多く、カテコールタンニンは縮合型が多い。

* The Chemistry of Vegetable Tannins — Its Recent Reviews.

By Yasuyoshi OSHIMA (Faculty of Agriculture, Kyushu University)

加水分解し得るタンニンの中で加水分解により没食子酸を生ずるものをガロタンニン、エラグ酸を生ずるものをエラグタンニンと称する。いずれも没食子酸とその類似化合物が糖をデブシード結合したものであるが、ガロタンニンは没食子酸のみと糖より成り、エラグタンニンはその外にジフェン酸構造を含み、加水分解の際縮合してエラグ酸を生ずるものと考えられている。両者の構造は極めて類似し、その間に判然とした区別はない。

縮合型タンニンは稀酸と加熱すると、加水分解されずに殆んど全部が水に不溶の褐色沈澱即ちフロバフェンになる。その構造は茶タンニンを除き殆んど判っていない。

現在一般に実用に供されているタンニンには次のものが挙げられる。

加水分解し得るタンニン

- (1) チェストナット (Chestnut)——*Castanea* 属の材、葉、小枝
- (2) ミロバラン (Myrobarams)——*Terminalia chebula* の果実
- (3) バロニア (Valonia)——*Quercus aegilops* のどんぐりの殻斗
- (4) 解材 (Oak wood)——*Quercus* 属の材
- (5) スマック (Sumach)——*Rhus coriaria* その他の葉
- (6) ジビジビ (Divi-divi)——*Caesalipina coriaria* の豆の莢

縮合型タンニン

- (7) ケブラコ (Quebracho)——*Schinopsis lorentizii* の材
- (8) ワットル (ミモザ) (Wattle or Mimosa)——*Acacia mollissima* の樹皮
- (9) マングローブ (ボルネオカッチ) (Mangrove or Barneocutch)——*Rhizophoraceae* の樹皮
- (10) スプルース (Sprus)——*Picea abies* の樹皮
- (11) ヘムロック (Hemlock)——*Tsuga canadensis* の樹皮
- (12) ガンビア (Gambia)——*Uncaria* の葉、小枝
- (13) ビルマカッチ (Burma cutch)——*Acacia catechu* の材
- (14) ミルタン (Myrtatan)——*Eucalyptus redunca* の材、樹皮、葉
- (15) 解樹皮 (Oak bark)——各種 *Quercus* 属の樹皮

市販のタンニン剤はケブラコとワットルのタンニンは組成が一定しているが、それ以外のものは場合によりいろいろなものを含んでいるので、化学的研究を行う時は注意しなければならない。即ちタンニンを得た植物の組織が異なるとタンニンの種類が異なり、又関連した植物で種類の異ったものから得たものがあるからである。

A. 加水分解し得るタンニン

最近迄この化学構造は一部のものを除きあまり判っていなかった。White 等⁽⁸⁾は各種タンニン剤の二次元ペーパークロマトを行い、比較的多数のポリフェノールが共存し、没食子酸は常に存在しエラグ酸は多くの場合存在する事を示した。著者等⁽⁹⁾も各種溶媒を用いて二次元展開を行い、タンニンの形態に従って一定の類似したクロマトグラムを与える事を知り、クロマトグラムからタンニンの大凡の形態(分類)を知り得る事が判った。

最近数年間に White 等及び Schmidt 等の業績により加水分解しうるタンニンの構造が可成り明かになって来た。以下現在迄に構造の判明した主なタンニンに就て述べる。

(1) 五倍子タンニン(支那ガロタンニン): スルデ (*Rus semialata*) の虫嚢に約 70% (乾物中) 含有する。所謂タンニン酸はこれである。薬剤、インキ、媒染剤等に用いられ鞣皮力は弱い。スルデの葉の抽出物と同じクロマトグラムをとる時といくらか異なる時とある⁽⁸⁾。古く Fischer⁽¹⁰⁾ によりペンタガロイルグルコースと決定され、後屢々訂正され、ガロイル基 9 コを持ち 1 つはガロイル他はメタジガロイルとしてブドウ糖に結合しているものとされた⁽¹¹⁾。最近 (1956 年) White 等⁽¹²⁾はヘーパークロマトグラフ法その他を用いてタンニン酸中にはガロタンニン (70%)、ペンタガロイルグルコース (2%)、没食子酸 (20%)、*m*-ジ没食子酸 (70%)、トリ没食子酸 (1~2%) を含む事を知った。又ガロタンニンを分離して各種の方法で分析し、グルコース 1 分子につき没食子酸は 4~5 個しか存在せず、メチル化したガロタンニンからは大部分トリメチル没食子酸が得られた事その他から次の構造を提出した。

(2) 没食子タンニン (トルコガロタンニン) : クリ科の *Quercus lusitanica* の虫糞中に約 70% 含まれる。ブドー糖 1 分子に没食子酸 5 個を持っているが、ブドー糖の水酸基の 1 つは遊離で、1 つは *m*-ジガロイル基がついているとされた。しかし White 等⁽¹²⁾はペーパークロマトの結果、ペンタガロイルグルコースは極めて少量しか含まれていないと報告している。又 10% 程度エラグタンニンに当るヘキサヒドロキシジェノイルグルコースを含むといわれている⁽¹³⁾。

(3) スマックタンニン : 漆料 *Rhus* 属の葉から製する。ペンタガロイルグルコースとされたが⁽¹⁴⁾、最近 Grassmann 等⁽¹⁵⁾は *Rhus typhinus* のガロタンニンはガロイル 8 個と *m*-ジガロイル 4 個を有するテトラサッカライドである事を報告した。

以上のように最近多糖類に没食子酸が結合したものである事が知られ、以前の研究によるものは今後訂正されるものも多いと考えられる。

(4) ハマメリタンニン : 北米産 *Hamamelis virginiana* の葉に約 3% 含まれる。結晶として分離され、1,5-ジガロイルハマメロースと決定された⁽¹⁶⁾。日本産の同属植物 5 種にも同様な構造のタンニンを含む事が吉田⁽¹⁷⁾によって確められた。

(5) 楓タンニン⁽¹⁸⁾ : 3,6-ジガロイルグルコースの構造を有する。

(6) あおみどろタンニン⁽¹⁹⁾ : グルコース 1 分子につき没食子酸平均 5.3 個を含む。

以下はエラグタンニンに属する。

(7) ミロバランタンニン : シクシ科の喬木 *Terminalia chebula* の果実中に 20~40% 含まれる。印度産、年産 60 万トンに達し重要なタンニン資源の一つである。極く最近迄構造は不明であったが、Schmidt 等^(20,21)の輝かしい業績により明かにされた。

ミロバランタンニンはペーパークロマトグラフで検べると約 40 種の物質が検出されるが、その中ポリフェノールの主なものはケブリン酸、グルコガリン、没食子酸、コリラギン、3,6-ジガロイルグルコース、ケブラグ酸、エラグ酸、ケブリン酸等である。彼等はカウンターカレント法を用いて二種のタンニン主成分ケブラグ酸とケブリン酸をも結晶として分離し、その他の物質と共にこの構造を明かにした。これらの構造とその由来を図示すると第 1 表のようになる。

(9) パロニアタンニン : 櫟の類 *Quercus aegilops* のどんぐりの殻斗 (Acorn cup) に含まれる。(I) の構造を有する。

(10) アルガロピアタンニン : *Caesalpinia brebifolia* の実に含まれる。Brevifolin carboxylic acid (II) と 3,3'-dehydrodigallic acid (III) を含む。

(11) カスタニアタンニン : *Castanea vesca* の葉のタンニン。成熟したものは分解すると 17.7% のエラグ酸と 8~15% の没食子酸をうるが、若葉ではエラグ酸はえられない。

(12) その他 : ザクロはエラグ酸と糖各 1 分子を与え、ジビジビはエラグ酸と没食子酸を与えるが糖はなく (IV の構造) 白樺の葉からも糖は得られない。

B. 縮合型タンニン

天然から分離された縮合型タンニンは相当大きな分子量(ケブラコ 2500, ワットル 1800)で; 複雑なフェノール性物質の混合物とされているが, 加水分解等簡単な処理では分解されない為, その構造は容易に知る事ができない。この構造を考える上で三つの仮説が出されている。

(1) カテキン(フラバン-3-オール)説

Freudenberg⁽²²⁾ 等が中心になり唱えている。ビルマカッチ, ガンビア等のタンニンは多量のカテキンを含んでいるし, その他のものでもタンニンを含む植物中には一般にカテキンが存在する。カテキン自身には鞣皮作用はないが, 酵素作用その他の方法で容易に酸化重合してタンニン類似の物質を生ずる。

しかし, 実験室で調製されたカテキン重合物は天然より得たタンニンとはクロマトグラムでは異った模様を示す。又ミモザタンニンにはカテキンの量は 0.02% 以下しか含まれていない。ケブラコタンニンは最初唯 1 種類のタンニンを含むとされ, ケブラコカテキン(フスチン型カテキン)の重合物と考えられてきた。しかし現在迄ケブラコカテキンに相当するものは如何なる植物からも得られていないし, ケブラコタンニン中には数種のポリフェノールを含むが, その殆んどが重合体ではない⁽²³⁾。ガンビア, ビルマカッチ等のタンニンは恐らくカテキンに由来したものであろうが, それ以外のものに迄これを適応するのには無理がある。

(2) フラビピナコール(フラバン-4-オール)説

この説は Russell⁽²⁴⁾ がカテキン説の変形として提出した。天然に知られたカテキンの種類は極めて少いのに対し(現在迄 4 種), タンニンはそのフェノール部分の形にもいろんなものが知られている事による。Russell は対応するカルコンから bis-flavpinacol 型に重合したものを合成し, 天然のタンニンと相違のない事を認めた。この説は Freudenberg⁽²⁵⁾, White⁽²⁶⁾ 等によって厳密に批判されたが, 大体カテキンの場合と同じような理由による。White 等⁽²⁶⁾は Russell の生成物が線状構造を有している事を示し, カテキンロイコアントシアン等の C₁₅ 化合物の有する異節環状構造は縮合型タンニンに於いても不可欠な条件ではない事を示した。しかし低分子ポリフェノールを重合させてタンニン作用を有するものを合成した Russell の仕事の意義は大きい。

(3) ロイコアントシアン(フラバン-3,4-ジオール)説

Bate-Smith⁽²⁷⁾ が葉や花卉に含まれる従来縮合型タンニンと称されていたものの多くが, ロイコアントシアンである事を示して以来, この考え方が起きた。事実ロイコアントシアンは, タンニンを含む植物中に可成り含まれ, ユーカリ, マングローブの樹皮中には 10% も含まれカテキンよりも多い。ワットル木部の成分として 3,4-(*cis*)7,3',4'-pentahydroxy flavan が分離された⁽²⁸⁾。ロイコアントシアン自身には鞣皮作用はないが, 各種反応はよく一致し, 稀酸と煮沸すると容易に重合してフロバフェン様の物質を生ずる。しかしケブラコ, ミモザその他大部分の縮合型タンニンにはロイコアントシアンは極めて微量にしか含まれておらず, ユーカリ, マングローブ以外にはこの概念を適応するには無理がある。

結局, すべての縮合型タンニンに一つの概念を適用する事はできない。カテキンやロイコアントシアンが重要な関係を持ち, これらポリフェノールが適当の大きさに重合したものである事が言えるに過ぎない。これらが互いに又は他の低分子ポリフェノールと重合したものかもしれない。しかも植物中に始めから重合体として存在していたものかどうかともわからず, タンニンエキスの調製途中で重合したのかもしれない。この点に関して次の知見は興味ある問題を含んでいる。White 等⁽²³⁾は最近ケブラコの研究を行い, 市販のタンニンは重合物が多く分離定性が困難であったので, 源植物(*Schinopsis* spp.)について葉, 樹皮, 小枝, 材(ケブラコタンニンは材よりとる)等の抽出物をペーパークロマトでポリフェノールの検索を行った。約 60 種類のポリフェノールを認めその大半を同定したが, 心材にはガロタンニンは含まれず, フラボン, フラバノン, カテキン, ロイコアントシアン, カルコン, オーロン等が認められたが, 特に重合物と考えられるものはなかった。フラボン類だけでも 16 種類が存在していた。タンニン形成の際フラボンも関与しているか否かは判らないが, カテキン, ロイコアントシアン等がタンニン剤を作る時に重合するのであろう事は容易に想像される。又葉, 小枝等にはフラボン, アントシアン, カテキン等は全く含まれず, コリラグ酸その他ミロバランに見られるエラグタンニンのみが見出され, 樹皮にはその他に少量のカテキンが検出され, 木部にはエラグタンニンは極めて微量となり, 心材には全く含まれない事は違った意味で興味深い。

附記: —(1) 茶タンニン カテキン, ガロカテキン及びそれらのガロイール誘導体で *l*-, *d*-, *l-epi*-, *d-epi*-,

dl-等の異性体が辻村⁽²⁹⁾、著者⁽³⁰⁾、Bradfield⁽³¹⁾、Roberts⁽³²⁾等により総て結晶として分離され構造が決定された。後 *dl*-型はラセミ体である事がペーパークロマトで分り、*d-epi*-型及び *l*-型は分離途中にそれぞれ *l*-及び *l-epi* 型より変換したものであろう事が確められた。又立体配位はカテキンがトランスでエピカテキンはシス型である事が分った⁽³³⁾。これらの所謂茶タンニンには鞣皮作用は殆んど認められない。紅茶製造の際酸化酵素により酸化重合して紅茶の色と味の成因になる。

(2) 柿渋タンニン 小松等⁽³⁴⁾によって研究され、平均組成 $C_{14}H_{20}O_9$ 、遊離水酸基 4 個を有し、アルカリ分解でフロログルシンと没食子酸がえられるが、構造の詳細は不明である。

2. タンニンの物理化学

この方面の問題は Pawlowitsh⁽³⁵⁾、McLanghlin⁽³⁶⁾、Stather⁽³⁷⁾、Gnam⁽³⁸⁾等により紹介されている。タンニン溶液は真正溶液から沈降しうる浮遊粒子迄のいろんな大きさの粒子を含む膠質と考えられ、濃度、温度、pH、共存する塩類によって変化する。しかしタンニン溶液中の粒子の真の大きさを量的に示したデータはまだないようである。初期の実験はゼラチンゲルや皮革中への拡散速度で粒子の大きさを測定しようとしたが、共存する酸や塩類によって大きく影響されるのでその値は疑わしい。

粒子の大きさと水溶性の問題は化学構造とも関係を持つので一概に論じられない。一般に pH が低くなると溶解度は減少する。しかし pH 8 以上では速かに分解するので意味がない。

タンニンが膠質であるか電解質であるかの問題に関する実験も多い。濾紙電気泳動を行うとエラグタンニンは(一)に荷電した多くの成分を含み、縮合型タンニンは荷電を持たない⁽³⁹⁾。Roux⁽⁴⁰⁾はタンニンの分子量は 600~2000 であるとしたが、これは膠質の領域より小さい。タンニンの相互溶解の現象は常に経験する所で、普通では難溶性の物質でも考えられない程よく溶解し、稀釈すると沈澱を生ずる場合が多い。これは皮粉法による分析値と化学的定量値が一致しない理由の一つともなっている。分離されたタンニン成分では膠質でない事を示しているが、水溶液では強く会合している事が知られている。皮ナメシの際には離れて小さい集合体になるのかも知れない。この様に錯雑しているのでコロイドであるかどうかを決めるのは困難である。タンニンの物理化学の問題は有機化学の面以上に未解決の点が多い。

3. 植物生理に対する機能

タンニンは或る場合には植物乾重量の 25% 或いはそれ以上に及ぶ事もある。しかしそれが植物生理上如何なる意味を持っているかは現在の所殆んど判っていない。リグニン等と共に代謝の老廃物として組織中に沈着したものであろう事は容易に考えられるが、それを説明する積極的な根拠はない。代謝の盛んな芽にもタンニンを多量に含んでいるものもあるし、ケブラコのガロタンニンは葉、小枝等には多いにも拘らず材中には殆んど含まれていない事等の例は単に老廃物としてのみでは片付けられない。あおみどろでは接合せんとする細胞はタンニンに富み、接合が進行すれば減少し、もし細胞分裂の際試薬を加えてタンニンを沈澱させると核分裂は進行するが細胞壁は形成されないのでタンニンが細胞膜の構成物質として利用されるという報告⁽³⁹⁾は高等植物に対して興味ある問題を提起している。

ポリフェノールは一般に抗菌性を示し、心材にタンニン含量が高い事は、その防腐に役立っているであろう。外傷や昆虫、病害による損傷を受けた樹皮は普通のものよりタンニンの分泌が多い。タンニンの病原菌に対する抗菌性はその毒性によるのではなく、可逆的に容易に解離しうる蛋白との結合によるので比較的高濃度に含有する事が必要である。タンニン酸はタバコモザイクウイルスを阻害するが、これを稀釈すると再び元へ戻る。又阻害されたものにゼラチンを与えるとタンニン酸はゼラチンと結合し、再び感染する様になる⁽⁴²⁾。この様な現象は細菌や黴等でも観察されている。

4. タンニンの生合成

植物体内に於けるタンニンの生成過程はこの二、三年間に急速に解明されて来たが、尚不明の点が多い。

ベンゼン環の生成に関しては Davis⁽⁴³⁾等が微生物を用いてグルコースからシキミ酸經由でベンゼン核が合成される事を明かにしたのは衆知の通りである。この過程は微生物のみならず植物の光合成の過程にでも行われる事が指摘された⁽⁴⁴⁾が、Brown 等⁽⁴⁵⁾は C^{14} を含むシキミ酸を小麦と楓に与えると C^{14} を含むリグニンを生ずる事を知り、植物中におけるベンゼン核形成の直接の証明を行った。これは当然タンニンその他のポリフェノールにも適応される事であろう。スマックエキス中からシキミ酸が分離されている⁽⁴⁵⁾し、ミロパランの果実中にキナ

酸, シキミ酸, ジヒドロシキミ酸, 5-デヒドロシキミ酸等が存在する事が報告されている⁽⁴⁶⁾. これは没食子酸等がシキミ酸から由来する事の有効な証拠になる. しかしこの過程は直接証明されたわけではないが, リグニンの場合にシキミ酸の C₂ 及び C₆ をラベルしてリグニンのベンゼン核の C₂ 及び C₆ のみが活性を有する事⁽⁴⁷⁾から考えても恐らく没食子酸の場合もこの様な関係が見られると思う.

第 1 表

第 2 表

没食子酸が形成されればガロタンニンの形成を考えるのは容易な事である。糖と没食子酸及び没食子酸同志はデブシード型のエステル結合であり、或る種のエステラーゼの作用で結びつく事が考えられる。事実 Nierenstein はタンナーゼを用いて没食子酸から *m*-ジ没食酸を得ている⁽⁴⁸⁾、中林はグリセリンと没食子酸からトリガロイルグリセリンと推定されるものを得ている⁽⁴⁹⁾。エラグタンニンの生成は第 1 表の如く考えられた。

縮合型タンニンの母体はカテキン及びロイコアントシアンと考えられるが、これはフラボン類と共に $C_6-C_3-C_6$ 化合物は皆同一の先駆物質から出発するものと考えられている。この先駆物質の形については未だ分っていないが、 C_3-C_6 化合物と C_6 化合物が結合した $C_6-C_3-C_6$ 型の共通の先駆物質が先ず生じそれからカテキンやフラボンに変化して行くと考えられている。ルチンの場合 C_3-C_6 部分はフェニールアラニンに由来し、 C_6 部分は 3 個のアセテートの頭と尾が結合して出来る事がアイソトープを用いて確められた⁽⁵⁰⁾ので、カテキン、ロイコアントシアンもこの過程で合成されるのであろう。アセテートからフロログルシン核 (C_6 部分) への途中の経路は明かではないが、メゾイノシトールを経て形成されるのではない事が茶樹でアイソトープを用いて確認された⁽⁵¹⁾。

カテキンやロイコアントシアン等から縮合型タンニンへの重合はポリフェノールオキシダーゼその他の酸化酵素の作用による。この方面の報告は多い⁽⁵²⁾。Freudenberg⁽⁵³⁾ はこの外にカテキンを稀酸中で煮沸すると重合物が得られるのと同様な純化学反応も植物中で起きる事を推察している。

以上の生成経路をまとめると第 2 表のようになる。タンニンの定性、定量法等は紙面の都合で省略する。同定、分離等はクロマトグラフ法やカウンタースケント法等の発達により長足の進歩を遂げた。定量法は過マンガン酸カリ滴定法から簡便且正確な比色定量法へ移りつつある。しかしよい分別定量法がない為タンニン研究の一つの障害となっている。この方面の発展が望まれる。

タンニンの化学は最近長足の進歩を遂げたが尚未解決の部分が多く、今後の発展を期したい。

- (1) T. White : "The Chemistry of Vegetable Tannins", (1956), Croydon, p. 7.
- (2) T. White : *ibid.*, p. 7
- (3) O. T. Schmidt : *Das Leder*, 5, 192 (1954).
- (4) K. S. Kirby, T. White : *J. Soc. Leather Trades' Chemists*, 38, 215 (1954) ; 37, 295 (1953).
- (5) A. Russell, W. G. Tebbens, Jr : *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2274 (1942) ; 65, 1472 (1943).
- (6) H. R. Procter : *J. Am. Chem. Soc.*, 16, 247 (1894).
- (7) A. G. Perkin, A. E. Everest : "The Natural Organic Coloring Matters", London (1918) p. 498.
- (8) T. White et al. : *J. Soc. Leather Trades' Chemists*, 35, 338 (1951) ; 36, 148 (1952).
- (9) 大島康義, 中林敏郎, 波田典正 : 本誌, 28, 621 (1954).
- (10) E. Fischer : "Untersuchungen über Depside und Gerbstoff", Berlin (1919).
- (11) J. Herzig : *Ber.*, 56, 221 (1923).
- (12) T. White, H. G. C. King : "The Chemistry of Vegetable Tannins", Symposium of Soc. Leather Trades' Chemists (1956) p. 13, Croydon.
- (13) E. Fischer, K. Freudenberg : *Ber.*, 47, 2485 (1914) ; P. Karrer et al. : *Ann.*, 433, 288 (1921).
- (14) W. Münz : *Collegium*, 1929, 714.
- (15) W. Grassmann et al. : *Ber.*, 89, 454 (1956).
- (16) K. Freudenberg, F. Blümmel : *Ann.*, 440, 45 (1924) ; O. T. Schmidt : *Ann.*, 476, 57 (1926).
- (17) 吉田 裕 : 薬誌, 59, 582, 656 (1939).
- (18) A. G. Perkin, 上田嘉助 : *J. Chem. Soc.*, 121, 66 (1922).
- (19) 中林敏郎 : 本誌, 29, 897 (1955) 及びその前 3 報.
- (20) O. T. Schmidt et al. : *Das Leder*, 5, 129 (1954) ; *Ann.*, 591, 156 (1955) 及びそれ以前の 13 報.
- (21) O. T. Schmidt : "The Chemistry of Vegetable Tannins" (1956) Croydon, p. 16, 67.
- (22) K. Freudenberg : "Die Chemie der Naturwissenschaften Gerbstoff", Berlin (1920) ; *Ann.*, 590, 140 (1954).
- (23) T. White et al. : "The Chemistry of Vegetable Tannins" (1956), Croydon ; *J. Soc. Leather Trades' Chemist*, 16 (1957) ; *Proceedings of Chem. Soc.*, 1957, 341.
- (24) A. Russell : *Chem. Rev.*, 17, 155 (1935).
- (25) K. Freudenberg et al. : *Ann.*, 17, 155 (1935).
- (26) T. White et al. : *J. Chem. Soc.*, 1950, 3367.
- (27) E. C. Bate-Smith : *J. Exp. Bot.*, 4, 1 (1952).
- (28) H. H. Klepper : *Chem. & Ind.*, 1956, 380.
- (29) 辻村みちよ : *Sci. Papers I. R. C. R.*, 10, 253 (1929) ; 24, 149 (1934) ; 26, 186 (1935).
- (30) 大島康義 : 本誌, 9, 448 (1933) ; 12, 1 (1936).
- (31) A. E. Bradfield, M. Penny : *J. Chem.*

- Soc., 1948, 2249.
- (32) E. A. H. Roberts, D. J. Wood : *Biochem. J.*, 47, 176 (1950) ; 49, 414 (1951) ; 53, 332 (1953).
- (33) W. B. Whalley : "The Chemistry of Vegetable Tannins" (1956), Croydon ; J. Birch et al. : *J. Chem. Soc.*, 1957, 3586.
- (34) S. Komatsu, N. Matsunami : *Mem. College of Sci., Kyoto Imp. Univ.*, A7, (1923) ; 8, 43, 231 (1925) ; 11, 205, 211 (1928).
- (35) P. Pawlowitsh : "Die Gerbextracte" (1929), Vienna.
- (36) G. O. McLanghlin, E. R. Theis : "The Chemistry of Leather Manufacture" (1945), New York.
- (37) F. Stather : "Gerbereichemie u. Gerbertechnologie" (1948), Berlin.
- (38) H. Gnam : "Die Gerbstoffe u. Gerbmittel" (1949), Stuttgart.
- (39) W. Grassman, G. Stadler : *Das Leder*, 5, 206 (1954).
- (40) D. G. Roux : *J. Soc. Leather Trades' Chemists*, 37, 259 (1953).
- (41) C. Van Wisselingh : *Beihefte zum Bot. Centrblatt*, 32, 155 (1914).
- (42) H. H. Thornberry : *Phytopathology*, 25, 931 (1935).
- (43) B. D. Davis : *Advac. Enzymol*, 16, 247 (1955) ; "Amino Acid Metabolism" (1955), Baltimore.
- (44) R. Robinson : "Structural Relationship of Natural Product" (1955), Oxford.
- (45) D. Brown, H. E. Neish : *Nature*, 175, 688 (1955).
- (46) D. E. Hathway : "The Chemistry of Vegetable Tannins" (1956), Croydon.
- (47) G. Eberhardt, W. J. S. Schubert : *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2835 (1956).
- (48) M. Nierenstein : *Biochem. J.*, 26, 1093 (1932).
- (49) 中林敏郎 : 本誌, 29, 161 (1955).
- (50) T. A. Geisman, T. Swain : *Chem. & Ind.*, 1957, 984 ; 柴田承二, 山崎幹夫 : *Pharmaceutical Bull.*, 6, 42 (1958).
- (51) F. Weygand et al. : *Z. Naturforsch*, 12 b, 226 (1957).
- (52) 大島康義, 中谷巳佐子 : 本誌, 27, 508 (1953) ; K. Hermann : *Pharmazie*, 9, 212 (1954) ; その他 W. Reid : "The Chemistry of Vegetable Tannins" (1956), Croydon.
- (53) K. Freudenberg : 講演 1954 年 4 月 (於九大).