フラボノイドに関する研究 (第4報)*

アルミニウム塩形成に関与する水酸基の位置について

林 屋 慶 三 (京都工芸繊維大学, 繊維学部)

昭和 34 年 7 月 6 日 受 理

緒 言

フラボノール類に塩化アルミニウムを添加すると塩を形成して鮮明な黄色を呈することは古くより知られているが、この塩形成に関与するフラボノール類の水酸基の位置について研究した報告には、ポーラログラフィ⁽¹⁾を用いた研究と吸収スペクトル^(2,3)による研究とがある。J. B. Harborne⁽²⁾ は luteolin, quercitrin, quercetin 等のフェノール性植物色素の紫外線吸収スペクトルを測定し、これらの色素がアルミニウム塩を形成した場合に、それらの吸収帯が長波長側へ移動し、この移動にはフラボノールのカルボニル基とそれに隣接する3位の水酸基が関係していると論じている。T. Swain⁽³⁾ も又, flavonol, 3', 4'-dihydroxy-flavone, salicylaldehyde 等について同様の観察をして、カルボニル基に対してオルソ位に水酸基がある場合、又カルボニル基と共軛したオルソジヒドロオキシフェノールの場合、および、その程度は僅かであるが芳香族酸において、塩化アルミニウム添加にともなう上記の吸収帯の長波長側への移動が認められることを明らかにした。これらの研究で、フラボノール類の3位の水酸基がアルミニウムと結合することは略々明らかであるが、通常カルボニル基と水素橋を作っているとされている⁽⁴⁾5位の水酸基についても吟味すべきであろうと思われるが、これについては上記報告^(2,3)では特に考察をしておらない。そこで筆者は5位の水酸基の影響をしらべる上に適当な数種のフラボノールを合成し、これらについて塩化アルミニウム添加にともなう紫外線吸収スペクトルの変化を測定した。

実験および結果

1. 実験材料 供試した材料は表1に示した8種のフラボノールと morin とである。morin は Merck 製

第1表 供 試 合 成 品 の 分 析 値

種 類	融 点	炭 水 素 分 析 値			
		C		H	
		実測値	計算値	実測値	計算値
3-ヒドロオキシフラボン	169~70°	72.21	71.60	4.58	4.50
7,3-ジヒドロオキシフラボン	158° 分解	71.73	70.58	4.48	3.96
7-メトオキシ-3-ヒドロオキシフラボン	178~80°	72.20	71.60	4.60	4.50
7-ヒドロオキシ-3-メトオキシフラボン	232°	71.93	71.63	4.67	4.50
7,5,3-トリヒドロオキシフラボン	214~5°	66.34	66.66	4.03	3.73
7,5-ジヒドロオキシ-3-メトオキシフラボン	292°	66.80	67.60	4.33	4.25
7,5,3,2',4'-ペンタメトオキシフラボン	156°	64.72	64.50	5.54	5.41
7,3,2',4'-テトラメトオキシ-5-ヒドロ オキシフラボン	130°	63.56	63.68	5.16	5.03

市販品で、他はいずれも常法に従って合成した。これらのフラボノール類を $4/10^5\text{M}$ 濃度となるよう 95% アルコールに溶解し、各溶液の吸収スペクトルを測定し、次にこれらの溶液 10cc に対して 1cc の $1/10^3\text{M}$ 塩化アルミニウム ($\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)—95% アルコール溶液を加えてのち、夫々の吸収スペクトルを測定した。測定には島津製ベックマン型分光光度計を用いた。第1図および第2表でわかるように、3位の水酸基が遊離しているフラボノール類の 3-hydroxy flavone, 3,7-dihydroxy flavone, 7-methoxy, 3-hydroxy flavone, 7,5,3-trihydroxy flavone, 7,5,3,2',4'-pentahydroxy flavone ではいずれも吸収帯が長波長側へ移動し、特に第1吸収帯は数十 $\text{m}\mu$ 移動した。ところが3位の水酸基がメトオキシ基に置換されているときには、水酸基が5位にある、7,5-dihydroxy, 3-methoxy flavone, 7,3,2',4'-tetramethoxy, 5-hydroxy flavone 等の場合や7位に水酸基のある 7-hydroxy, 3-methoxy flavone の場合にも、又遊離水酸基が、5,7 両位置にある場合にも、吸収帯の移動は認められなかった。従って、フラボノール類と塩化アルミニウムとの間の塩形成に関与する水酸基は3位の

* Studies on Flavonoid. Part IV. The Position of Hydroxy Group chelating with Aluminium Chloride.
By Keizo HAYASHIYA (School of Textile Fibers, Kyoto Technical University)

第1図 フラボノール類の吸収スペクトル及び AlCl_3 添加による吸収帯の変化

— アルコール溶液中の吸収曲線

----- AlCl_3 を添加したときの吸収曲線

I 3-OH	フラボン($4\text{M}/10^5$)
II 7,3-OH	" "
III 7-OCH ₃ , 3-OH	" "
IV 7-OH, 3-OCH ₃	" "
V 7,5,3-OH	" "
VI 7,5-OH, 3-OCH ₃	フラボン($4\text{M}/10^5$)
VII 7,5,3,2',4'-OH	" ($\text{M}/10^4$)
VIII 7,5,3,2',4'-OCH ₃	" ($\text{M}/10^5$)
IX 7,3,2',4'-OCH ₃ ,5-OH	" "

それであると思われる。アルミニウムは恐らく3位の水酸基と、4位のカルボニル基との間に挟ってキレート塩を形成すると考えられる。しかして、5位の水酸基はアルミニウム塩の形成には関与しておらない。

尚この他に、T. Swain⁽⁸⁾が quercitrin の塩化アルミニウムによる呈色について考察しているように、3位の水酸基において糖が結合しているような場合でも、側フェニールに2個の隣接した水酸基がある場合には、吸収帯が長波長側へ、可成り移動する。しかし、この移動は上記の3位の水酸基に関係する場合程大きくはないという。ここでは、フラボノール類のベンゾピロン核の部分に関してのみに重点をおいて実験を行った。

第2表 塩化アルミニウム添加による吸収の変化

化合物名	極大吸収点 m μ	塩化アルミニウムを添加した時の吸収点 m μ		結 論
		塩化アルミニウムを添加した時の吸収点 m μ	塩化アルミニウム添加による移動 m μ	
I 3-OH	348	406	58	数種のフラボノール類の紫外線吸収スペクトルを測定し、これらの色素に塩化アルミニウムを添加した場合の極大吸収の位置の変化を観察したところ、フラボン核のベンゾピロン部分に關しては、カルボニルに基に隣接する3位の水酸基が遊離している場合にのみ、吸収帯が数十 m μ 長波長側へ移行する。しかして、カルボニル基に近く、通常水素橋を形成していると考えられる5位の水酸基はこの吸収帯の変化に關与しておらない。
II 7,3-OH	342	402	60	
III 7-OCH ₃ , 3-OH	340	402	62	
IV 7-OH, 3-OCH ₃	315	314	-1	
V 7,5,3-OH	360	416	56	
VI 7,5-OH, 3-OCH ₃	320	322	-2	
VII 7,5,3,2',4'-OH	366	425	59	
VIII 7,5,3,2',4'-OCH ₃	320	320	0	
K 7,3,2',4'-OCH ₃ , 5-OH	336	335	-1	

る5位の水酸基はこの吸収帯の変化に關与しておらない。

本稿を終るに際して、御指導を賜った浜村保次教授に深謝の意を表する。また関係文献等について御助言を頂いた京都大学農学部中島研究室、分析をお引受け下さった三井研究室に感謝する。

(1) W. E. Detty: *J. A. C. S.*, 77, 162 (1955).

(3) T. Swain: *ibid.*, 1954, 1480.

(2) J. B. Harborne: *Chemistry and Industry*, 1954, 1142.

(4) H. L. Hergert, E. F. Kurth: *J. A. C. S.*, 75, 1622 (1953).

フラボノイドに関する研究 (第5報)*

7,5,4'-Trimethoxy morin の合成

林 屋 慶 三 (京都工芸繊維大学繊維学部)

昭和 34 年 7 月 6 日 受 理

緒 言

7,5,4'-Trimethoxy morin の性質および合成法についてはまだ文献に記載されておらない。筆者は morin を部分的にメチル化することによってこの化合物を合成することに成功したので報告する。この合成法の概要は、morin の 3, 及び 2' 位の水酸基をアルミニウムで保護し、しかるのち、中性の条件で、ジアゾメタンでメチル化をおこなうものである。

実 験 の 部

1. モリン-アルミニウム塩の合成 第1報に記載した方法⁽¹⁾に従って、モリン 0.8g および塩化アルミニウム (Al₂Cl₆·12H₂O) 0.65g をピリジン 15cc に溶解し、約 1~2 時間逆流冷却器を附して煮沸する。反応液を濾過し、濾液を約 200cc の水中に投入する。かくすると黄色沈殿が生ずるが、この沈殿を濾過水洗し乾燥する。第1報に述べたようにこの沈殿は、Al: Morin の比が 1:3 の割合になっている塩である。

2. モリン-アルミニウム塩のメチル化 モリン-アルミニウム塩 0.5g をメタノール 100 cc に溶解し、この溶液に 4g のニトロソメチルウレアより作ったジアゾメタンのエーテル溶液を加えてメチル化する。一夜放置して反応を完結せしめてから、溶媒を蒸発させ、残留物を 1N-塩酸酸性ブタノールに溶解し、ブタノール溶液を稀塩酸で数回洗滌し、次いで蒸留水で更に数回水洗する。かくすると、ブタノール溶液よりアルミニウムが殆ど完全に除去される。水洗した後のブタノール溶液を濃縮乾固する。乾固した残渣をアルコールより再結すると、融点 226° の微黄色の針晶 0.2g を得た。この結晶の分析値は第1表のようで、トリメトオキシモリンに一致する。反応経過は第1図に示した。

* Studies on Flavonoid. Part V. The Synthesis of 7,5,4'-Trimethoxy Morin.

By Keizo HAYASHIYA (School of Textile Fibers, Kyoto Technical University)