[農化 第 39 卷, 第 6 号, p. 209~211, 1965]

カラコギカエデの葉の成分について (第 2 報)*

Maple tannin について

辻村みちよ, 中浜千代子 (実践女子大学食品化学研究室)

昭和 39 年 11 月 7 日 受 理

著者は第 1 報⁽¹⁾においてカラコギカエデ *Acer aizuense* Nakai の葉から無色針状結晶 m. p. 167° のタンニンを得、加水分解によって gallic acid を分離した。

A. G. Perkin 及び Y. Uyeda は Korean maple の葉から結晶性の tannin m. p. 164~166° を得て aceritol なる物質が gallic acid の 2 分子と結合した digalloyl aceritol であろうと報告している⁽²⁾。

今回著者はこのカラコギカエデから得た maple tannin の結晶 m. p. 167°, $[\alpha]_D^{20} = +37^\circ$ を 5% 硫酸と 1 時間直火で熱して加水分解したところ多量の gallic acid を分離し残りの部から paper chromatography において展開剤 *n*-ブタノール:酢酸:水 (4:1:5) により鉄明礬液の呈色で R_F 値 0.42 と 0.13 の 2 つの紫色のスポットを得、また糖成分としてグルコースを得た。0.42 のスポットは delphinidin に相当し 0.13 は delphinidin-3,5-diglucoside に相当する。0.13 を示す物質を加水分解してグルコースを得た。

5% 硫酸で 2 時間直火で加水分解すると 0.13 のスポットは消失して 0.42 のスポットのみとなる。すなわち maple tannin を十分加水分解すれば gallic acid とグルコースと delphinidin が得られ、部分的な分解においては delphinidin-3,5-diglucoside も得られ delphinidin とグルコースとの結合を指示する。

なお delphinidin は maple tannin の結晶中ではロイコ型で存在すると考えられる故 maple tannin の構造は次の如きものと推定さ

れる。

実 験

(1) Maple tannin の結晶の単離

カラコギカエデの葉の風乾したものを熱湯で 3 回浸出し酢酸エチルで分液漏斗を用いて浸出分離し、減圧で濃縮し水を以て流出して放置すると結晶状物質が得られる。これを乾かしてエーテル、ベンゾールで洗いメタノールに溶し骨炭を加えて濾過し、水を加えて放置するときは結晶が得られる。場合により再結を繰返す。無色針状結晶, m. p. 167°, 収量 1.2%。

(2) 結晶の性質

得られた結晶は冷水にとけず熱すればとける。溶液は

第 1 図 結晶 A

第 2 図 結晶 B

* On Chemical Components in the Leaves of *Acer aizuense*. Part II. On Maple Tannin.

By Michiyo TSUJIMURA and Chiyoko NAKAHAMA (Laboratory of Food Chemistry, Jissen Women's College)

渋味を有し、ゼラチン溶液を加えると白色沈澱を生ずる故この結晶を maple tannin と称する。

前記の結晶を水と共に水浴中で温めて、とける部を濾過して放置すると第 1 図の如き結晶を生ずる (結晶 A)。とけにくい部を直火で熱すると溶ける。これを濾過して放置すると第 2 図の如き結晶を生ずる (結晶 B)。精製された単一の結晶は m. p. 167° であるが 2 種のものが混ざると融点が高い。

旋光度 メタノール溶液

結晶 A $[\alpha]_D^{19.5} = +37^\circ$

" B $[\alpha]_D^{19.5} = +32^\circ$

R_F 値も変化なし。

2 種の結晶の関係は研究中である。

(3) 結晶の加水分解

Maple tannin の結晶を 5% 硫酸で 1 時間直火で熱して加水分解して放置すると結晶を分離する。精製すると m. p. 235°, 純粹の gallic acid と混融しても融点降下せず、すなわちこの結晶は gallic acid である。結晶を分離した液をエーテルで数回浸出してエーテルを蒸発すれば gallic acid が得られる。エーテル浸出を終った液を水酸化ナトリウム溶液で中和して paper chromatography により *n*-ブタノール: 酢酸: 水 (4:1:5) に

よって展開し鉄明礬溶液での呈色で R_F 値 0.42 と 0.13 の紫色の 2 つのスポットが得られる。0.42 のスポットの部はエーテルに溶出される。この部を集めて蒸発して得た結晶状物質をメタノールに溶かして濾過し放置すると紫色の結晶が得られる。 R_F 値は 0.42, このカエデの紅葉から得た delphinidin の R_F 値と一致する。0.13 のスポットも紅葉から抽出した delphinidin-3,5-diglucoside の R_F 値と一致し加水分解によってグルコースを分離する。水酸化ナトリウム液で中和した液から paper chromatography によって硝酸銀及びアニリン発色によってグルコースが認められ、純品のグルコースと一致する。

加水分解に用いたタンニンの結晶と、得た gallic acid の割合は次のとおりである。

用いた結晶の量	分離した gallic acid の量
I 370 mg	310 mg
II 290 "	250 "
III 280 "	220 "

すなわち gallic acid の量は結晶の約 80% に相当する。推定した構造上より検討すると 1 分子中に gallic acid が 10 分子以上程度存在することとなる。結合状態は研究中である。

第 3 図 Paper chromatogram

1. maple tannin の結晶 0.49
2. 結晶を 5% 硫酸で加水分解し放置して得た gallic acid の結晶 0.66
3. 2 の結晶を除いた液のエーテル移行部 0.66
4. エーテル不移行部を中和したもの
5. 中和液のエーテル移行部 0.42
6. 中和液のエーテル不移行部 0.42 と 0.13
7. 加水分解液より得た糖グルコース

第 4 図 Maple tannin の構造説明

G = glucose

(4) Paper chromatography

展開剤 *n*-ブタノール : 酢酸 : 水 (4 : 1 : 5)

呈色 1% 鉄明礬溶液

結果	スポット R_F 値	物 質	第 3 図参照
	0.49	maple tannin	1
	0.66	gallic acid	2 と 3
	0.42	delphinidin	5
	0.13	delphinidin-3,5- diglucoside	6 の下部
	0.24	glucose アニリンで発色	7

今回の研究に際し材料の採集に便宜と御助力を与えられた東京教育大学菅平生物研究所安藤裕博士及び所員の方々に深謝します。

-
- (1) 辻村みちよ : お茶の水女子大科報, **2**, 138 (1951).
 (2) A. G. Perkin, Y. Uyeda : *J. Chem. Soc.* (London), **121**, 66 (1922).