[農化 第 42 卷, 第 7 号, p. 423~425, 1968]

桑葉中の微量成分に関する研究 (第7報)

桑葉中よりルチンおよびクエルセチンの単離

内 藤 謙 一

(武田薬品工業株式会社研究開発本部食品研究所)

昭和 42 年 12 月 18 日 受 理

Studies on the Micro Constituent in Mulberry Leaves Part VII. Isolation of Rutin and Quercetin from Mulberry Leaves

By Ken-ichi NAITO

Food and Feed Research Laboratories, Research and Development
Division, Takeda Chemical Industries, Ltd.

Seventy mg of rutin and 4 mg of quercetin were isolated from 1 kg of dried mulberry leaves. On the feeding test with silkworm larvae, *Bombyx mori*, quercetin had a little influence upon feeding behavior but rutin none.
(Received December 18, 1967)

緒 言

桑葉中のフラボノイドに関しては、さきに奥⁽¹⁾がイソクエルシトリンを単離し、林屋ら⁽²⁾もこれを確認したが、それ以外には報告されていない。

筆者は桑葉よりクロロゲン酸⁽³⁾を単離したが、その際、3種のフラボノイドを得、それらのうち2個はルチンおよびクエルセチンであることを確認したので報告する。他の1個は続報にゆずる。

ルチンは桑科植物では、イチジク、カラハナソウ⁽⁴⁾、ホップ⁽⁵⁾等から単離され、クエルセチンもホップ⁽⁶⁾に存在することが知られている。古来、桑白皮に血圧降下作用⁽⁷⁻⁹⁾があるといわれているが、これがルチンに基づくものではないかと推測される。

実 験 の 部

1. 抽出：桑葉乾燥粉末 1 kg を第1図のように処理した。

2. 結晶Aの同定：得られた結晶Aは次のような性質を示す。

1) 淡黄色、針状結晶。冷水難溶、熱水、アルコールに可溶。

2) 呈色反応；モーリッシュ反応陽性。塩化鉄反応陽性、暗緑色。Mg-HCl 反応陽性、紅色 (Hg の存在下)。Zn-HCl 反応陽性、深紅色。

第1図 桑葉よりルチン、クエルセチンおよびクエルセチン配糖体の単離

3) 融点 190~193°C.

4) 紫外部吸収スペクトル; 259, 363 m μ (アルコール) 文献値 258, 361 m μ ⁽¹⁰⁾

5) 比旋光度; $[\alpha]_D^{24} -13.1^\circ$ ($c=0.16$, 50% アルコール)

6) 赤外線吸収スペクトル; $\nu_c=0$ 1655 cm⁻¹ (KBr) 標品と一致.

7) ペーパークロマトグラフィー;

$R_f=0.49$ (フェノール) ルチン=0.49

$R_f=0.80$ (60% 酢酸) ルチン=0.80

$R_f=0.62$ (n -ブタノール: 酢酸: 水=4: 1: 2) ルチン=0.62

東洋濾紙 No. 51 A. 一次元上昇法. 室温. 検出; 1% 塩化鉄水溶液噴霧.

8) 元素分析 ($C_{27}H_{30}O_{16} \cdot 3H_2O$ として): 実験値 C 49.07, H 5.12%, 理論値 C 48.80, H 5.42%.

次に, この結晶を 5% H_2SO_4 で加水分解し, 冷却後析出する結晶を濾集し, 濾液は水酸化バリウムで H_2SO_4 を除き, 糖の同定に用いた.

得られた結晶は次のような性質を示す.

1) 黄色, 針状結晶.

2) 冷水不溶, 熱水, アルコール可溶.

3) 呈色反応; モーリッシュ反応陰性. 塩化鉄反応陽性, 暗緑色. Mg-HCl 反応陽性. 赤色 (Hg の存在下). Zn-HCl 反応陰性.

4) 融点 317°C

5) 紫外部吸収スペクトル; 257, 374 m μ (アルコール)

6) 赤外線吸収スペクトル; KBr にてクエルセチンに一致.

7) ペーパークロマトグラフィー;

$R_f=0.57$ (フェノール) クエルセチン=0.58

$R_f=0.45$ (60% 酢酸) クエルセチン=0.45

$R_f=0.71$ (n -ブタノール) クエルセチン=0.70

この結晶をアセチル化すると, 融点 193°C を示し, 市販のクエルセチンをアセチル化したペンタアセチル・クエルセチンと混融したところ, 融点の降下がみられず, したがって, この結晶をクエルセチンと同定した.

次に濾液を濃縮し, 糖成分を検索した.

ペーパークロマトグラフィー;

$R_f=0.37$ および 0.61 (フェノール) グルコース

$R_f=0.38$. ラムノース=0.65

$R_f=0.29$ および 0.08 (n -ブタノール) グルコース

$R_f=0.31$, ラムノース=0.08

東洋濾紙 No. 51 A. 一次元上昇法. 室温.

検出: アニリンハイドロジェンフタレート液噴霧.

スポットは 2 個検出され, それぞれグルコースおよびラムノースに一致した.

以上の結果を総合すると, 原結晶 A はその理化学的性質がルチンによく一致し, また加水分解においてもアグリコンとしてクエルセチンを得, 糖部としてグルコースおよびラムノースを得るのでルチンに一致する. そこで, 市販のルチンと混融したところ融点の降下を認めなかったので, この結晶をルチンと同定した.

3. 結晶 B の同定

得られた結晶 B は次のような性質を示す.

1) 黄色針状結晶. 冷水難溶, 熱水, アルコール可溶.

2) 呈色反応; モーリッシュ反応陰性. 塩化鉄反応陽性, 暗緑色. Mg-HCl 反応陽性, 赤色 (Hg の存在下). Zn-HCl 反応陰性.

3) 融点 317°C decomp.

4) 紫外部吸収スペクトル; 256, 370 m μ (アルコール).

5) 赤外線吸収スペクトル; KBr でクエルセチンに一致.

6) ペーパークロマトグラフィー;

$R_f=0.75$ (フェノール) クエルセチン=0.75

$R_f=0.45$ (60% 酢酸) クエルセチン=0.46

$R_f=0.77$ (n -ブタノール) クエルセチン=0.77

以上の諸性質からクエルセチンを推定し, 市販のクエルセチンと混融したところ, 融点の降下を認めなかったので, 結晶 B をクエルセチンと同定した.

4. ルチン, およびクエルセチンの蚕児摂食促進効果の試験: フラボノイドのモリン, イソクエルシトリン⁽¹¹⁻¹²⁾ は蚕児に対し摂食促進効果を有するので, ルチンおよびクエルセチンの効果をしらべた. 基本飼料は次のとおりである.

脱脂大豆粉	2 g
蔗 糖	1 g
澱 粉	1 g
繊維素粉末	5 g
寒 天 末	0.5 g
β -シトステリン	100 mg
レ シ チ ン	50 mg

ウェッソズ・ミネラル	150 mg
第二磷酸カリ	50 mg
イノシトール	50 mg
アスコルビン酸	40 mg
ビタミン B 混合物	50 mg
コリンクロライド	7 mg
水	15~16 cc

以上の混合物 10 g に対し, ルチン, クエルセチン, モリンをそれぞれ 25, 50, 100, 200 mg 添加し, ギ蚕 10 頭を入れ約 18 時間後の糞数を数えた. その結果は次のようであった.

実験区	25 mg/ 10 g diet	50 mg/ 10 g diet	100 mg/ 10 g diet	200 mg/ 10 g diet
対 照 区 = 56				
ル チ ン	54	66	121	56
クエルセチン	72	131	128	117
モ リ ン	272	459	496	354

この結果からみて, クエルセチンは少しく摂食促進効果が認められるが, ルチンはほとんど効果が認められない.

要 約

(1) 桑葉中からルチンおよびクエルセチンを単離・

確認した.

(2) クエルセチンは, 蚕児に対し少しく摂食促進効果が認められたが, ルチンにはなかった.

最後に発表を許可された当研究所長田中邦喜博士, 畜産技術部長島齒平雄博士ならびに鎌田政喜氏に厚く感謝いたします.

- (1) 奥 正己: 農化, **10**, 1029 (1934).
- (2) 林屋慶三, 浜村保次: 農化, **30**, 361 (1956).
- (3) 内藤謙一, 林屋慶三: 農化, **39**, 237 (1965).
- (4) 中沖太七郎, 森田直賢, 西野真一郎: 薬誌, **77**, 110 (1957).
- (5) Y. Umeda and M. Koshihara: *Proc. Jap. Acad.*, **30**, 387 (1954).
- (6) J. R. Wagner: *Jahresber. Chem.*, 585 (1859).
- (7) 大石寅造: 蚕試験, **59**, 1 (1941).
- (8) 鈴木文助, 作間恒生: 蚕試験, **59**, 9 (1941).
- (9) 飯野善治: 東農工大学報, p. 31 (昭 25).
- (10) L. Jurd and R. M. Horowitz: *J. Org. Chem.*, **22**, 1618 (1957).
- (11) Y. Hamamura, K. Hayashiya, K. Naito, K. Matsuura and J. Nishida: *Nature*, **194**, 754 (1962).
- (12) 林屋慶三: 日本蚕糸大会 (第 36 回) 講演要旨集, p. 168 (1966).