Kaoru Kondo: *Untersuchung über Anthocyan und Anthocyanidin.* (VI. Mitteil.) *Über die Bildung von Anthocyanidin durch Reduktion eines Flavonfarbstoffes.* (I. Mitteil.)

Zur Erzielung von Anthocyanidin hat Verf. durch folgende Methode Flavonfarbstoff reduziert und relativ gute Ergebnisse dadurch gehabt.

Durch Zusatz von 7–9 % methylalkoholischer Salzsäure zum Flavonfarbstoff wurde derselbe ganz oder möglichst in Lösung gebracht und durch allmählichen Zusatz von Natriumalgam (Natriumgehalt desselben 3–4 %) die Reduktion des Farbstoffes ausgeführt.

Nach Beendigung der Reduktion wurde die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Quecksilber abgegossen und durch Zufügen von trockenem Äther die Salze zur Ausscheidung gebracht. Vom Filtrate wird der grösste Teil des Äthers und Methylalkohols verflüchtigt und durch Zusatz geringer Mengen 20 % Salzsäure und Erwärmen auf dem Wasserbade bereits ein Teil des Anthocyanidinchlorids in Kristallen erhalten.

Die durch Umkristallisieren dieses Chlorids erhaltenen Kristalle des Farbstoffs stimmen in Eigenschaften und Reaktionen mit der durch Hydrolyse des natürlichen Anthocyans oder mit der auf synthetischem Wege gewonnenen Substanz überein. Die Ausbeute beträgt mindestens über 20 % des Ausgangsmaterials.

Auf diese Weise konnte Verf. aus Galangin, Baicalein, Quercetin und Myricetin das entsprechende Galanginidin, Baicaleinidin, Cyanidin und Delphinidin als Chlorid gewinnen.

Kaoru Kondo und Hisao Segawa: *Untersuchung über Anthocyan und Anthocyanidin.* (VII. Mitteil.) *Über die Bildung von Anthocyanidin durch Reduktion des Flavonfarbstoffes.* (II. Mitteil.)

Verff. haben durch Anwendung der in der VI. Mitteilung dieser Untersuchung angegebenen Reduktionsmethode weiter Flavonfarbstoffe, die Methoxylgruppen enthalten, reduziert und mit guter Ausbeute Anthocyanidinchloride erhalten.

Die von den Verff. aus Wogonin, Kämpferid, Rhamnetin und Isorhamnetin erhaltenen Reduktionsprodukte sind Chloride des Wogonidin, Kämpferidin, Rhamnetinidin und Päonidin.

**アントチアン並にアントチアニジン
に関する研究(第七報)
フラヴァン屬色素の還元によるアントチアニジン
の製出に就て(其の二)**

近 藤 薫
瀬 川 久 雄

(昭和7年3月 富山藥學専門學校藥品製造學教室)

余等の一人近藤は本研究第6報に於て 數種のフラヴァン屬色素を酸性液内にてナトリウムアマルガムを以て還元しを比較的良好なる 收得率を以て鹽化アントチアニジンを得たることを報告せり。(本號前出報告参照)余等は之と全く同一の方法に依り更にメトキシル基を含有する フラヴァン屬色素の還元を行ひ 前回同様の好收得率を以て還元成績體の鹽化物を分離するを得たり。

余等の用ひたる原料はウォーゴニン、ペリド、ケンラムネチン及びイソラムネチンの4種にして其還元成績體としてウォーゴニジン(Wogonidin I,) ケンペリヂデン(Kämpferididin II,) ラムネチニジン(Rhamnetinidin III) 及びペオニジン(Päonidin IV)の鹽化物を得たり。

本實驗は次の二つの重要な意義を有す。即ち其一はアントチアニジンの製出なり。既に Pratt 及び Robinson, Karrer 及び其協力者等に依て多數のアントチアニジン屬色素合成せられたりと雖も 該色素の有する水酸基中或特定の水酸基をメチル基にて閉鎖せるものを合成することは極めて困難にして且煩雜なる操作を要

す。其の二は是等の人工アントチアニジンと天然アントチアニジンとの比較なり。構造既知のフラボン屬色素より誘導せられたる人工色素と花實葉等より得られたる天然アントチアニジンとを比較し夫等の性狀反應等より天然色素の構造を推定するは誠に有意義なりと信ず。

終に臨み本研究を行ふに當り多大の便宜を與へられたる 富山藥專校長高橋博士に謹で深甚の謝意を表す。

實驗之部 (瀨川協力)

原料

1. ウォーゴニン. 柴田岩田中村氏の報告¹⁾に基き黄芩根より製出したるウォーゴニンは200°の融點を有する黃色針狀の結晶にして文獻記載の諸性狀を具備す。

2. ケンペリド. *Jahns* 氏の報告²⁾に従ひ良薑よりガラングンと共に製出したるケンペリドは黃色の針狀結晶にして特定の融點を有し文獻記載の性狀反應を示す。

3. ラムネチン. 瑞西バーゼル Geigy 會社より寄贈せられたるクサントラムニンを常法により加水分解して製出したるラムネチンは黃色針狀結晶にして之亦文獻所載の性狀を有す。

4. イソラムネチン. 福田政雄氏の報告³⁾に基き蒲黃より製したるイソラムネチンは結晶性粉末にして充分結晶せしむるを得ざりしかども文獻に存する性狀を示せり。

ウォーゴニンの還元

ウォーゴニン 0.4g を 8.3% メチルアルコール製鹽酸 70cc 中に溶解しナトリウムアマルガム(約 4%) 50g を數回に分ちて加へ還元を行ふ。既に全量のアマルガムを投入し終りて暫時 50° 以内に加温して放置す。次に濾過して水銀等を分離し濾液に乾燥エーテルを約 3 倍容加へて白色の鹽類を析出せしめ其沈定後濾別し減壓の許に蒸發してエーテル及びメチルアルコールの大部分を除去す。最後に 20% 鹽酸 15cc を加へて水浴上にて加温すれば冷後鹽化ウォーゴニジンの結晶を析出す。結晶を濾別し 20% 鹽酸及びエーテルにて充分洗滌したる後 2% メチルアルコール製鹽酸に溶解し 20% 鹽酸少許を加へて水浴上に靜置すれば徐々に橙赤色のプリズムを析出す。之を分離し硫酸乾燥器内に貯ふ。其量 0.24g に達す。

元素分析

物質	9.020mg	CO ₂	20.930mg	H ₂ O	3.680mg	C%	63.28	H%	4.57
„	8.925 „	„	20.680 „	„	3.570 „	„	63.19	„	4.48
„	8.210 „	AgCl	3.785 „			Cl%	11.41		
理論數		C ₁₆ H ₁₃ O ₄ Cl		C%	63.04	H%	4.30	Cl%	11.64

鹽化ウォーゴニヂンは水には殆ど不溶、稀鹽酸には多少溶解す。其酒精又はアミルアルコール溶液は橙赤色を呈す。酒精溶液は醋酸曹達に依て橙赤色より褐赤色に變ず。

ケンペリドの還元

ケンペリド 0.6g を 8.3% メチルアルコール製鹽酸 90cc 中に溶解しナトリウムアマルガム (約 4%) 63g を徐々に加へて還元す。還元終了後微溫を施して濾置し濾過して水銀等を分離す。其濾液にエーテルを加へて鹽酸を析出せしめ之を分離したる後液分を蒸發してエーテル及びメチルアルコールの大部分を除去し 20% 鹽酸 25cc を加へて水浴上にて加熱す。斯くして析出したる結晶を濾別し 20% 鹽酸及び乾燥エーテルにて充分洗滌し更に 2% メチルアルコール製鹽酸に溶解し少量の 20% 鹽酸を添加して加溫放置す。析出せる帶褐赤色のプリズムより成れる鹽化ケンペリヂヂンを硫酸乾燥器内に貯ふ。其量 0.30g なり。

元素分析

物質	8.890mg	CO ₂	19.590mg	H ₂ O	3.260mg	C %	60.10	H %	4.10
„	7.005 „	„	15.360 „	„	2.730 „	„	5.980	„	4.46
„	3.770 „	AgJ	2.840 „			OCH ₃ %	9.95		
理論數	C ₁₆ H ₁₃ O ₅ Cl		C %	59.90	H %	4.09	OOH ₃ %	9.68	

鹽化ケンペリヂヂンは稀鹽酸 (2%) には冷時難溶なれども熱時帶褐橙赤色に溶解す。其酒精溶液はエオジン赤色を呈す。之に炭酸曹達を加ふれば薄層にては帶青紫色を厚層にては赤色を呈す。以上の性狀は Robertson u. Robinson⁴⁾氏が合成的に得たる 3:5:7-Trihydroxy-4'-methoxy-flavylium-chloride の夫とよく一致す。

ラムネチンの還元

ラムネチン 0.8g を 8.3% メチルアルコール製鹽酸 90cc 中に溶解し之にナトリウムアマルガム (約 4%) 50g を投入して還元を行ふ。

還元終了後液は赤紫色を呈す。其後ケンペリドの還元の場合と全く同様に處理し最後に 20% 鹽酸 20cc を加へて水浴上にて加熱す。斯くして得たる結晶を前同様に洗滌再結晶して硫酸乾燥器内に貯ふ。其量 0.36g なり。

元素分析

物質	8.260mg	CO ₂	17.180mg	H ₂ O	2.975mg	C %	56.72	H %	4.03
„	8.190 „	„	17.200 „	„	2.920 „	„	57.28	„	3.99
„	4.280 „	AgJ	2.960 „			OCH ₃ %	9.14		
理論數	C ₁₆ H ₁₃ O ₆ Cl		C %	57.05	H %	3.89	OCH ₃ %	9.22	

鹽化ラムネチニヂンは暗褐色の菱形板狀結晶にして金屬光澤を有す。水又は酒精に溶解して夫々帶褐赤色、紫赤色を呈す。後者は綠色の螢光を發す。酒精溶液は醋酸曹達にて青紫色、炭酸曹達にて紫色より青色となる。醋酸鉛にて暗綠色の

鉛鹽を形成す。

イソラムネチンの還元

イソラムネチン 0.8g に 8.3%メチルアルコール製鹽酸 90cc を加へて可及的溶解せしめ之に ナトリウムアマルガム(約 4%) 50g を數回に分ちて投入す。數時間後還元終了したるを以て其後ケンペリド又はラムネチンの還元の場合の如く處理す。猶還元液は深赤色を呈したり。本還元に於て經驗したるはイソラムネチンの如き難溶性の物質は還元に長時間を要することなり。

還元成績體は洗滌、再結晶したる後乾燥器内に貯ふ。其量 0.20g なり。

元素分析

物質	6.840mg	CO ₂	14.250mg	H ₂ O	2.515mg	C %	56.82	H %	4.11
„	7.530 „	„	15.780 „	„	2.570 „	„	57.15	„	3.82
„	4.960 „	AgJ	3.490 „			OCH ₃ %	9.30		
理論數	C ₁₆ H ₁₃ O ₆ Cl			C %	57.05	H %	3.89	OCH ₃ %	9.22

本物質は水又は稀鹽酸には帶褐赤色に、酒精には美麗なる赤紫色に溶解す。其濃厚酒精溶液に水を加ふれば帶褐赤色となるも析出物を生ぜず。又醋酸加里を酒精溶液に加ふれば紫色を呈す。

本物質の酸性水溶液にピクリン酸溶液を注入すれば褐赤色のピクラーを形成す。

之等の性狀は Willstätter u. Nolan⁵⁾ 氏が天然物より, Nolan, Pratt u. Robinson⁶⁾ 氏が合成的に得たる鹽化ベオニジンの性狀とよく一致せり。

参考文献

- 1) 柴田岩田中村：植物學雜誌 **36**, 421. 1.
- 2) Jahns: Ar. d. Pharm. **20**, 161 (1882)
- 3) Fukuta: Bull. chem. Soc. Jap. **3**, 53 (1928)
- 4) Robertson & Robinson: Soc. 1710 (1927)
- 5) Willstätter u. Nolan: Ann. **408**, 136 (1915)
- 6) Nolan, Pratt & Robinson: Soc. 1968 (1926)