Yasuhiko Asahina und Hiroshi Akagi: Untersuchungen über Flechtenstoffe, LII. Mitteil.: Über die Methanolyse der Flechten-Depside und die Synthese der Divarsäure.

(B. 68, 1130 [1935])

Yasuhiko Asahina und Fukuziro Fuzikawa: Über Endocrocin, (Untersuchungen über Flechtenstoffe, LV. Mitteil.)

(Ber. 68. 1558 [1935])

S. Akai, M. Imaida und T. Matsukawa: Untersuchungen über die Bestandteile von Epimedium-Arten. (V. Mitteilung)

Ueber ein neues Flavonglykosid „Des-*O*-methyl-Icariin“ aus der Wurzel von Epimedium macranthum Morr et Decne.

[Aus der Hospitalapotheke der medizinischen Fakultät Okayama]

(Eingegangen am 25. Juli 1935)

Vor kurzem hat der eine der Verff. (Akai) (Jour. of Pharmaceut. Soc. Japan Vol. 55 (1935) Seite 537) ein neues Flavonglykosid Icariin in den Blättern und Stengeln des Epimedium macranthum Morr et Decne entdeckt und dessen Konstitution untersucht. Diesmal wurde in den Wurzeln derselben Pflanze ein neues Glykosid „Des-*O*-methyl-Icariin“. dessen chemische Konstitution mit Icariin in naher Beziehung steht, als Hauptbestandteil entdeckt. Der wasserlösliche Teil des Methanolextrakte aus fein zerschnittenen Wurzeln wurde mit kaltem Essigester wiederholt extrahiert und der Destillationsrückstand in etwas Alkohol gelöst. Beim Stehen der Lösung mit viel Benzol schieden sich Kristalle ab, die aus Pyridin + Wasser umkristallisiert wurden. Ausbeute: etwa 1%.

Des-*O*-methyl-Icariin, $C_{32}H_{40}O_{16} \cdot 3H_2O$, bildet dünne gelbe Nadeln vom Fp.

235–237° (unter Zers.) $[\alpha]_D^{22} = -93^\circ$ (Pyridin). Es schmeckt sehr bitter. Etwas löslich in heissem Wasser, ziemlich löslich in heissem Alkohol. (Icariin ist schwerlöslich). Die alkoholische Lösung des Des-O-methyl-Icariin gibt bei Gegenwart von Quecksilber eine intensive kirschrote Färbung mit Magnesium + konz. Salzsäure. Mit Eisenchloridlösung gibt es eine dunkelgrüne Färbung. Es besitzt keine Methoxylgruppe nach Zeisel. Das Acetylderivat $C_{32}H_{30}O_{16}$ $(CH_3CO)_{10}$ vom Fp. 220–223° ist ein farbloses, kristallinisches Pulver. Es enthält keinen aktiven Wasserstoff nach Zerewitinoff. (Aktiver H=O).

Kocht man Des-O-methyl-Icariin mit verdünnter Mineralsäure z. B. mit 3% iger Schwefelsäure, so spaltet sich Rhamnose ab und geht in Das-O-methyl-Icarisid I über.

Des-O-methyl-Icarisid I, $C_{26}H_{30}O_{12}$, bildet geschmacklose, gelbe Nadeln (aus Pyridin + Wasser). Fp. 271–273°; $[\alpha]_D^{25} = -15,21^\circ$ (Pyridin). Acetylderivat, $C_{26}H_{22}O_{12}(COCH_3)_8$ bildet ein farbloses, kristallinisches Pulver. Aktiver H=O.

Kocht man Des-O-methyl-Icarisid I mit ziemlich konzentrierter Mineralsäure z. B. mit 50% iger Schwefelsäure, so wird es in folgender Weise in Glukose und Des-O-methyl-Icaritin, nämlich ein hypothetisches Zwischenprodukt, zerlegt; letzteres spaltet sofort Wasser ab und geht unter Ringschluss in Des-O-methyl- β -Anhydroicaritin über.

Des-O-methyl- β -Anhydroicaritin, $C_{20}H_{18}O_6$, bildet gelbe Nadeln vom Fp. 308–309°. Bei der Mischprobe mit dem bereits bekannten entmethylierten β -Anhydroicaritin (Fp. 308–309°) bemerkt man keine Schmelzpunktsdepression. Sein Acetylderivat (Triacetat) vom Fp. 208° bzw. das Methylderivat (Trimethylaether) vom Fp. 221° ist mit dem Acetylderivat des bereits mitgeteilten entmethylierten β -Anhydroicaritin bzw. mit β -Anhydroicaritin-dimethylaether identisch, woraus

hervorgeht, dass Des-O-methyl- β -Anhydroicaritin ein β -Anhydroicaritin ist, dessen Methoxylgruppe in der Stellung 4' des Seitenphenylkerns in freie Hydroxylgruppe übergegangen ist.

Verff. haben ferner etwa 2 Stunden lang Des-O-methyl-Icarisid I mit 30% iger Kalilauge gekocht und dabei *p*-Oxybenzoesäure als saure Substanz und Des-O-methyl-Anhydroicaritin, $C_{20}H_{18}O_6$, als Phenol und zwar in gelben Nadeln vom Fp. 253–255° erhalten.

Aber aus Mangel an Material und wegen Trennungsschwierigkeiten gelang es nicht, Des-O-methyl-Icaritin, nämlich das Aglykon dieses Glykosids, zu isolieren.

Das Acetylderivat (Tetraacetat) von Des-O-methyl-Anhydroicaritin schmilzt bei 155°; das Methylderivat (Tetramethyläther) bei 147°. Letzteres zeigt bei der Mischprobe mit dem bereits bekannten Anhydroicaritintrimethyläther keine Schmelzpunktsdepression.

Die Einwirkung des Emulsins auf Des-O-methyl-Icaritin wurde untersucht. Zwar konnte Des-O-methyl-Icarisid II nicht in kristallinischer Form erhalten werden, aber sein Acetylderivat $C_{26}H_{22}O_{10}(COCH_3)_6$ vom Fp. 94° ist ein farbloses, kristallinisches Pulver. Bei der obigen Emulsinspaltung kann man wie im

Fall des Icarins so auffassen, dass durch Einwirkung von 1 Molekül Wasser unter Abspaltung von Glukose sich Rhamnose-des-O-methyl-Icaritin als Zwischenprodukt bildet und letzteres unter sofortiger Wasserabspaltung in Des-O-methyl-Icarisid II übergeht.

Unterwirft man Des-O-methyl-Icarisid II (amorph) einer Hydrolyse mit 3%iger Schwefelsäure (60% alkoholisch), so wird in folgender Weise unter Bildung von Des-O-methyl-Anhydroicaritin Rhamnose abgespalten:

Aus den Resultaten der Hydrolyse von Des-O-methyl-Icariin durch verdünnte Mineralsäure sowie durch Emulsin geht klar hervor, dass die mit dem Glykosid gebundenen Glukose und Rhamnose an 2 verschiedenen Hydroxylgruppen gebunden sind, mit anderen Worten ist Des-O-methyl-Icariin kein Disaccharid wie Icariin.

Die Acetylzahl der Acetylderivate des Des-O-methyl-Icariins sowie des Icarisids I ist 10 bzw. 8 und die Tatsache, dass bei beiden nach Zerewitinoff der aktive H=O ist, weist darauf hin, dass die Glukose mit der tertiär-alkoholischen Hydroxylgruppe der Seitenkette gebunden ist.

Die Stellung der Rhamnose wurde in folgender Weise bestimmt. Des-O-methyl-Icarisid II wurde mit Jodmethyl methyliert und durch Hydrolyse dieses Methylierungsproduktes (dasselbe zeigt noch Phenolreaktion) mit verdünnter Schwefelsäure wurden gelbe Nadeln vom Fp. 204° erhalten. Durch Mischprobe derselben mit dem bereits bekannten Anhydroicaritin-7-methyläther tritt keine Schmelzpunktsherabsetzung ein. Kurz die Rhamnose ist mit der Hydroxylgruppe der Stellung 3 der Flavonverbindungen gebunden. R = Rhamnoseresest.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Konstitution von Des-O-methyl-Icariin, das als Hauptbestandteil der Wurzeln vorkommt, der Konstitution des als Hauptbestandteil in den Blättern enthaltenen Icariins, dessen Methoxylgruppe in der Stellung 4 des Seitenphenylkerns entmethyliert ist.

イカリサウ属植物の成分研究（第五報） イカリサウ根部の一新フラボン配糖體について

赤 井 左 一 郎

今 井 田 元 正

松 川 泰 三

（岡山醫科大學附屬醫院藥局）

（昭和 10 年 7 月 25 日 受理）

S. Akai, M. Imaida und T. Matsukawa: Untersuchungen über die
Bestandteile von *Epimedium* Arten V Mitteil. Über einen
neues Flavonglykosid aus der Wurzel von
E. macranthum Morr et Decne.

曩に著者の一人赤井（本誌 No. 639, (1935), 537）は主として朝鮮産並びに信州産イカリサウ *E. Macranthum* Morr et Decne の葉より Icarin と命名せる一新フラボノール配糖體を分離し其化學的構造を研究せり。今回更に同草の根より主量成分として Icarin と其化學的構造極めて近接せる一新配糖體を發見し得たるが故に茲に報告せんとす。古來漢名「淫羊藿」として強壯補精の目的に用ひらる部はイカリサウの葉及び莖にして一般に其根部は藥用に供せらるること少なしと雖ども往々強心の效顯著なりとして用ふる者あるを聞く。この根部の化學的成分に關しては未だ報告を見出し得ず。

著者等は研究資料として主として信州産イカリサウの根を用ひしが尙對照品として伊吹山産並びに岡山縣下岩山附近に於て自ら採集せしイカリサウの根を採用せり。陰干せる根を破碎細切し 50° 以下に於て減壓乾燥したるものをメタノールにて溫浸し冷後析出する蠟樣物質を濾去し濾液よりメタノールを減壓下に回収し殘留する軟稠エキスを水を加へて攪拌し更に析出する蠟樣及び鞣質の一部を除きたる後濾液を冷醋酸エーテルにて反覆振盪す。抽出液を合し無水芒硝にて脱水せる後減壓下に濃縮し、殘留エキスを少量の 94% 酒精に溶解し之に多量のベンツオールを加へて靜置すれば最初油狀物質を析出するも漸次固まり針狀結晶に變ずるに至る。上澄液を傾斜しアルコール、ベンツオール混液（1:1）の少量にて洗

滌したる後吸濾す。この粗結晶を4-5回稀薄ピリデン水より再結晶す。收得率は乾燥根の約1.0%なり（伊吹山産イカリサウ根は約0.6% 岡山産の含量は之より遙かに不良なり）此處に得たる結晶は淡黄色にして Fp. 235-237° を示し、その熔融點は曩に本草の葉部より分離せし Icariin (Fp. 234.5°) のそれに接近せるが故に最初著者等は前者をも Icariin ならんと誤解せしがその外觀 Icariin に比して色調淡く、試みに兩者を混融せるに既に 220° 頃にて sintern し初め 226° にて完全に熔融するを知るに及び本品が Icariin と異なる新配糖體なる事を推定し得たり。之を Des-O-methyl-Icariin と冷名す。

Des-O-methyl-Icariin は分子式 $C_{32}H_{40}O_{16} \cdot 3H_2O$ に相當し淡黄色針狀結晶にして Fp. 235-237° (Zers.). $[\alpha]_D^{25} = -93.00$ (ピリデン溶液)。舌上に置けば暫時の後苦味を表はす。酒精には冷時稍難溶なれども熱時可溶 (Icariin は難溶)、熱湯に稍可溶、冷水、アセトン、醋酸エーテルには難溶、エーテル、クロロホルムに不溶、本品の酒精溶液は水銀存在下にマグネシア片及び濃鹽酸に由り鮮紅色を示し、又過クロール鐵液にて暗綠色を呈す。フェーリング氏液を還元せざるも鑛酸と熱したる後著しく之を還元す。Zeisel 氏法に由りメトオキシ基の存在を示さず。本品のピリデン溶液を無水醋酸と共に1夜放置すれば白色結晶性粉末のアセチル化合物 Dekaacetyl-des-O-methyl-Icariin $C_{32}H_{30}O_{16}(CH_3CO)_{10}$ Fp. 220-223° を得。Zerewitinoff 氏法に依り活性水素存在せず。

Des-O-methyl-Icariin を3% 硫酸の如き稀鑛酸と1時間煮沸水浴内に熱すれば容易に加水分解し、次の如く1分子のラムノーゼを分離して Des-O-methyl-Icarisid I を生ず。

Des-O-methyl-Icarisid I は分子式 $C_{26}H_{30}O_{12}$ に相當し無味の黄色針狀結晶にして稀ピリデン水より再結晶したるものは Fp. 271-3°. $[\alpha]_D^{25} = -15.21^\circ$ (溶媒ピリデン) を示す。水及び大抵の有機溶劑に難溶又は不溶なり。過クロール鐵液並びにマグネシア濃鹽酸に對する反應は Icarisid I のそれと同様なり。メトオキシ基を有せず。本品のピリデン溶液に無水醋酸を作用せしむればアセチル化合物 Oktaacetyl-des-O-methyl-Icarisid I $C_{26}H_{22}O_{12}(CH_3CO)_8$ を生ず。Fp. 195° (188° sintern) の白色結晶性粉末にして過クロール鐵液に呈色せず。Zerewitinoff 氏法に

由り活性水素の存在を示さず.

更に上記の Des-O-methyl-Icarisid I を 50% 硫酸の如き相當濃厚の鑛酸と煮沸すれば Icarisid I の如く 1 分子のグルコースを分解し Icaritin に相當せる Des-O-methyl-icaritin なる假想の一中間成續體を経て後者は直ちに 1 分子の H_2O を分離して閉環し Des-O-methyl- β -Anhydroicaritin を生ず.

Des-O-methyl- β -Anhydroicaritin は分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6$ 黄色針狀結晶にして Fp. 308-9° を示す. 之を第 1 報 (本誌 639, 576) に於て得たる β -Anhydroicaritin の脱メチル體 (Fp. 308-9°) と混融するに融點に降下を認めず. 又そのアセチル誘導體 Triacetyl-des-O-methyl- β -Anhydroicaritin (Fp. 208°) 及びメチル誘導體 Des-O-methyl- β -Anhydroicaritin-trimethylether (Fp. 221-222°) をそれぞれ既報の β -Anhydroicaritin 脱メチル體のアセチル化合物 Fp. 208° 並びに β -Anhydroicaritin-dimethylether Fp. 221-222° と混融するに融點降下を見ず. この結果に由り明かなる如く上に得たる Des-O-methyl- β -Anhydroicaritin は既知の β -Anhydroicaritin の Seitenphenyl 核にある唯一の $-\text{OCH}_3$ 基 (4' 位置) が游離し居る物質に相當す.

次に Des-O-methyl-Icarisid I を 30% 苛性カリ液と約 2 時間煮沸すれば完全に分解し, 酸性物質として *p*-Oxybenzoesäure (Icarisid I の場合には Ani-säure) を, フェノール 性物質として 黄色針狀結晶の Des-O-methyl-Anhydroicaritin $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6$ Fp. 253-255° を得たり. 但しこの際 Icarisid I に於ける如く Icaritin (配糖體 Icarin の Aglykon) に對應せる Des-O-methyl-Icaritin も生成する理

なれども材料不足と分離困難のため不成功に終れり. Des-O-methyl-Anhydroicaritin は其のアセチル誘導體として無色針狀結晶の Tetraacetyl-des-O-methyl-Anhydroicaritin Fp. 155° を, 又メチル誘導體として Des-O-methyl-Anhydroicaritin-tetramethylether Fp. 147° を得たり. 後者は之を囊に Anhydroicaritin より得たる trimetnylaether と混融するも融點に降下を認めず, 即ちこの場合に於ても Des-O-methyl-Anhydroicaritin が既知の Anhydroicaritin に於ける Seitenphenyl 核 4' 位置の $-OCH_3$ 基が脱メチル化したるものに相當する事明かなり.

最後に配糖體に對するエムルジンの作用を研究せり. Des-O-methyl-Icariin をトルオール飽和水に浮遊せしめ, 之に半量の Emulsin を加へ 1 週間 37° の孵卵器内に時々振盪し放置したる後沈澱 (A) と濾液 (B) に化つ. 沈澱 (A) をピリジンに溶解して不溶物を除き, 之に水を加ふれば油狀物質を析出し, 結晶に固結せず. 依而この油狀物質を乾燥し Amorph 狀の儘ピリジンに溶解し無水醋酸を作用せしめたる後稀酒精より精製すれば無色結晶性粉末のアセチル誘導體 Hexaacetyl-des-O-methyl-Icarisid II $C_{26}H_{22}O_{10}(CH_3CO)_6$ Fp. 94° (85° より sinter する) を得. Emulsin の溶存せる濾液 (B) は次醋酸鉛液を加へ沈澱を濾去し, 稀硫酸にて脱鉛後過剰の硫酸分を炭酸バリウムにて中和し, 濾液を水浴上に濃縮す. 残留エキスはフェーリング氏液を著明に還元し, 之にフェニールヒドラチンを作用せしめてフェニールオサゾン體を作るに Fp. 295° の黄色針狀結晶を得. 之を自製の Glukosephenylosazon Fp. 205° と混融するも融點降下を認めず. 即ち Des-O-methyl-Icariin に Emulsin を作用せしむれば Icariin 對 Icarisid II に於けると同様に先づ 1 分子の水が作用し Glukose を分離して中間成績體 Rha-

mnose-des-O-methyl-Icaritin を生じ, 後者は直ちに 1 分子の H_2O を失ひて Des-O-methyl-Icarisid II を生ずるものと認め得べし

この Des-O-methyl-Icarisid II を 3% 硫酸 (60% 酒精) と水浴上に熱して加水分解すれば Icarisid II の場合の如く, 次式の示す如くラムノーゼを分離して Des-O-methyl-Anhydroicaritin に變ず.

上の結果により配糖體 Des-O-methyl-Icariin に對する稀硫酸並びにエムルジンの加水分解の結果正に Icariin に於けるそれと全く一致し, Des-O-methyl-Icariin が Disaccharid にあらざることには明かにして換言すれば Glukose 及び Rhamnose の二糖が別々の水酸基に結合し相互に連結せざる事確實なり.

Glukose の位置につきては配糖體のアグリコン體なる Des-O-methyl-Icaritin を未だ分離し得ざるため實驗上不備の點あるも Des-O-methyl-Icariin 及び -Icarisid I の醋化體がそれぞれ其アセチル數 10 及び 8 にして何れも Zerewitinoff 氏法に由り活性水素を有せざるに依り Glukose の位置が側鎖中の第 3 級アルコール性水酸基に結合せりと見て間違なかるべし.

又 Rhamnose 位置につきては Des-O-methyl-Icarisid II (油状なれども陶土板上にて無晶性粉末となる) をヨードメチル及び炭酸加里にてメチル化し, このメチル化物を稀硫酸にて加水化解したるものは Fp. 204° の黄色針状結晶に

して、之を既知の Anhydroicaritin-7-methylaether と混融するも融點に降下を認めず。即ち Des-O-Me-Icarisid II 従つて原配糖體 Des-O-Me-Icariin に結合せる Rhamnose は 3 の位置の水酸基に結合せる事明かなり。

以上を総合すればイカリサウの根に含有せらるる主量成分なる配糖體 Des-O-Methyl-Icariin は次式に示す如く葉の成分 Icariin に於ける Seitenphenyl 核 4' 位置の OCH₃ 基が脱メチル化して游離せる構造を有す。

今回分離せる Des-O-methyl-Icariin は信州産イカリサウ根のみならず伊吹山産及び岡山産(その葉は信州産と外觀上を異にし、むしろ支那産ホザキノイカリ

サウに頗る類似す) にも存在する點より見れば恐らくイカリサウ属植物中の共通主成分と思はる。

今既往文献を徴するに Galangawurzel (*Alpinia* off.) 中に共存するフラボン化合物 Kämpferid (4'-Methoxy-3,5,7-trioxyflavon) 及び Galangin (3,5,7-Trioxylflavon) 又いぬがんそく (*Matteuccia orientalis*) 葉に共存せる Matteucinol 及び Desmethoxymatteucinol は何れも植物の同一部にありて配糖體として存在せず、而して各 2 者の化學的構造差違を比較するに $-OCH_3$ 基の有無に關係せり。

今回イカリサウ根部には Des-O-methyl-Icariin の外に Icariin の共存は全く認め得られず。地下に於ける Des-O-methyl-Icariin の Seitenphenyl 核中の游離水酸基が地上に於ては全くメチル化されメトキシ基として存在する例は稀にして植物生理學上に於ても興味ある一現象なるべし。

本研究に當り御懇切なる御指導を賜りし恩師朝比奈教授に深謝の意を表す。又本實驗費用の一部は日本學術振興會援助金に之を仰げり、謹んで謝意を表す。

實 験 の 部

1. 配糖體 Des-O-methyl-Icariin の抽出

大阪藤澤商店並びに高橋七三氏に採集を依頼して入手せし信州産及び伊吹山産及び岡山縣阿哲郡岩手附近に於て自ら採集せしイカリサウ根を研究資料とせり。何れも陰干せる根を破碎、細切し、 50° 以下の溫度に於て減壓下に乾燥したるものを朝比奈式還流抽出装置を用ひメタノールにて完全に溫浸す。抽出時間約 30 時間を要せり。冷後析出する蠟樣物質を濾過除去し、濾液を減壓下に濃縮し、殘留する軟稠のエキスを原料 1,000 g に付き約 1 L の水を加へて攪拌す。この

際更に析出する不溶部を除き濾液を再三醋酸エーテルと振盪す。醋酸エーテル移行部を合し無水芒硝にて脱水後減壓下に蒸溜し残留エキスを少量の 94% 酒精に溶解し、之に多量のベンツオールを加ふれば最初油狀物質となりて析出するも大部分は漸次固結し針狀結晶に變ず。上澄液を傾斜しアルコール、ベンツオール混液 (1:1) の少量にて洗滌したる後吸濾し陶土板上に乾燥す。この粗結晶をピリジンに溶解し不溶物を除き水を加へてピリジン含量を 5-10% 内外とし室温に放置すれば漸次結晶を析出す、この再結晶を 4-5 回繰返す。收得率は乾燥根に對し 0.6-1.0% にして、信州産イカリサウ根は伊吹山産に比して收得量良好、岡山縣産は含量遙かに不良にして 0.1% 以下なり。本品を Des-O-methyl-Icariin と命名す。

Des-O-methyl-Icariin は淡黃色針狀結晶にして其少量を舌上に置くに暫時にして苦味を感ず。Fp. 235-7° (zers.) を示す。試みに葉及莖より得たる Icariin (Fp. 234.5°) と混融するに 220° 頃より sintern し初め 226° にて全く透明に熔融す。冷水には難溶なれども熱湯に可溶、酒精には冷時稍難溶、熱時に良く溶解す (Icariin は熱湯、熱アルコールに難溶)。エーテル、クロロホルムに不溶性なり。本品の酒精溶液は FeCl_3 に由り暗綠色を示し、水銀存在下に於てマグネシア及鹽酸に由り顯著なる鮮紅色を呈す。フエーリング氏液を還元せざるも鎂酸と熱し分解したる後著しく之を還元す。本品は Ziesel 氏法によりメトオキシル基を有せず。

結晶水測定 アブデルハルデン氏乾燥器にてトルオール蒸氣にて恒量を得る迄乾燥す。

物質	0.2546 g	減量	0.0190 g	水%	7.463
$\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	としての理論數			„	7.360

元素分析 (乾燥品)

物質	3.783 mg	CO_2	7.883 mg	H_2O	1.990 mg	C%	56.83	H%	5.89
$\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{O}_{16}$	としての理論數			„	56.45	„	5.92		

比旋光度測定 檢體 0.2058 g を 25 cc の Pyridin に溶解す

$l = 9.47 \text{ cm}$	$\alpha = -0.725$	$[\alpha]_D^{25} = -93.00$
-----------------------	-------------------	----------------------------

アセチル誘導體 Dekaacetyl-des-O-methyl-cariin

Des-O-methyl-Icariin 0.14 g を 2 cc の Pyridin に溶解し、之に 2 g の無水醋酸を加へて 1 夜放置後多量の稀薄硫酸水中に投じ、析出せし白色結晶性粉末を濾過、水洗後陶土板上に乾燥す。少量のアセトンに溶解し動物炭にて精製後同量

の水を加へて放置す。之を 2-3 回繰返す。本品は白色結晶性粉末にして Fp. 220-223° なり。

元素分析 物質 3.646 mg CO₂ 7.613 mg H₂O 1.867 mg C% 56.95 H% 5.73
 $C_{30}H_{30}O_{16}(CH_3CO)_4$ としての理論数 „ 56.70 „ 5.50

2. 配糖體の稀硫酸加水分解 (Des-O-methyl-Icarisid I の生成)

Des-O-methyl-Icarisid I.

Des-O-methyl-Icarisid I 1 g に 20 倍量の 3% 硫酸を加へ 1 時間沸騰水浴上に熱す析出物を濾過, 水洗し陶土板上に乾燥す。稀アルコールにて洗滌後ピリジンに溶解し同量の水を加へ再結晶を行ふ。

Des-O-methyl-Icarisid I は黄色針狀結晶にして Fp. 271-273°. 酒精に難溶, 水, 醋酸エーテル, アセトン及びエーテル等には不溶なり。苛性アルカリ液には黄色を呈して溶解す。本品の酒精溶液は過クロール鐵液にて暗綠色を, 又水銀存在下に於てマグネシア及濃鹽酸に由り赤色を示す。

元素分析(乾燥品) 物質 3.560mg CO₂ 7.650mg H₂O 1.793mg C% 58.61 H% 5.64
 $C_{26}H_{30}O_{12}$ としての理論数 „ 58.40 „ 5.66

比旋光度測定 檢體 0.4165g をピリジン 25cc に溶解す。

$l=9.47\text{cm}$ $\alpha=-0.24$ $[\alpha]_D^{25}=-15.21^\circ$

アセチル誘導體 Oktaacetyl-des-O-methyl-Icarisid I.

Des-O-methyl-Icarisid I 0.2g をピリジン 5cc に溶解し, 之に無水醋酸 5cc を加へ 1 夜放置しアセチル化を行ふ。アセトン含有水より精製す。白色無晶形粉末。Fp. 192° (但し 180° 頃より sintern す)

元素分析 物質 3.883mg CO₂ 7.207mg H₂O 1.602mg C% 58.10 H% 5.42
 $C_{26}H_{22}O_{12}(CH_3CO)_8$ としての理論数 „ 57.90 „ 5.33

ラムノーゼの證明

上の稀硫酸加水分解に於て Des-O-methyl-Icarisid I. を濾別せる濾液は過剰の炭酸バリウムにて中和し, 濾過, 濃縮し, 残留シロツプを 5cc の水に溶解し濾過後之れに鹽酸フェニールヒドラチン 0.25g を 5cc の水に溶解したるもの及び醋酸ソーダ 0.75g を加へ水浴上に 1 時間加熱し, 生成せし黄色針狀晶を濾取, 水洗後乾燥す。アセトンに全部溶解し之に水を加へて析出する結晶を更に稀酒精より再結晶す。Fp 181° にして之を自製の Rhamnose-osazon Fp 181-182° と混融するも融點に降下を認めず。

3. Des-O-methyl-Icarisid I の濃硫酸加水分解

(Des-O-methyl- β -Anhydroicaritin の生成).Des-O-methyl- β -Anhydroicaritin

Des-O-methyl-Icarisid I 0.6g に 50% 硫酸 20cc を加へ還流冷却器を附して沸騰水浴上に 1.5-2 時間熱したる後, 少しく水を加へて放置す. 析出せる粗結晶を集め, 水洗乾燥し, クロロホルム, アルコール混液並びに純酒精より再結晶す. 本品は黄色針状結晶にして Fp 308-9°. 之を曩に β -Anhydroicaritin の脱メチル化に由りて得たる Des-O-methyl- β -Anhydroicaritin (Fp 308-309°) と混融するも融點降下を見ず.

原素分析 物質 3.645mg CO₂ 9.075mg H₂O 1.652mg C% 67.90 H% 5.07
C₂₀H₁₈O₆ としての理論數 „ 67.78 „ 5.12

アセチル誘導體 Triacetyl-[des-O-methyl- β -Anhydroicaritin]

Des-O-methyl- β -Anhydroicaritin 0.3g に無水醋酸 2cc 及び無水醋酸ソーダ 0.3g を加へアスベスト銅網上に 2 時間沸騰せしめ冷後少量の水を加へ放置すれば結晶析出. アルコールより再結晶を行ふ. 本品は無色針状結晶にして Fp 208. 之を曩に β -Anhydroicaritin の脱メチル化體をアセチル化して得たる Triacetyl-[des-O-methyl- β -Anhydroicaritin] Fp 208° と混融するも融點降下を認めず.

原素分析 物質 3.765mg CO₂ 8.980mg H₂O 1.659mg C% 65.05 H% 4.93
C₂₀H₁₅O₆(CH₃CO)₃ としての理論數 „ 64.97 „ 5.04

メチル誘導體 Des-O-methyl- β -Anhydroicaritin-trimethylaether
(β -Anhydroicaritin-dimethylaether)

Des-O-methyl- β -Anhydroicaritin 0.2g をデメチル硫酸 2cc 中に懸垂し, 冷水にて冷却下に振盪しつつ 50% メチルアルコール製カリ液を滴下す. 過剰のアルカリを加へ終れば暫時放置し少しく加温して過剰のデメチル硫酸を分解し冷水中に注加す. 析出せる物質を集め水洗, 乾燥後アルコールより再三再結晶す. 本品は無色針状結晶にして曩に β -Anhydroicaritin より得たる β -Anhydroicaritin-dimethylaether と混融するも融點降下せず.

原素分析 物質 3.583mg CO₂ 9.168mg H₂O 1.929mg C% 69.78 H% 6.02
C₂₃H₂₄O₆ としての理論數 „ 69.66 „ 6.11

グルコースの證明

Des-O-methyl- β -Anhydroicaritin を除ける上の濾液及び洗液を合し、常法に従ひ過剰の炭酸バリウムにて中和し、濾過、濃縮し、残留シロップ約 0.1g を少量の水に溶解し、之に 0.2g の鹽酸フェニールヒドラチン及び 0.3g の醋酸ソーダを 2cc の水に溶解したるものを加へフェニールオサゾン體を製するに Fp 205° にして之を自製の Glukosephenylosazon と混融するも融點降下を見ず。

4. Des-O-methyl-Icarisid I のアルカリ加水分解

Des-O-methyl-Icarisid I 1.0g に 30%苛性カリ液 15cc を加へアスベスト銅網上にて 2 時間徐々に沸騰を保たしめ、冷後多量の水中に注入し、氷冷しつつ稀硫酸を滴下して酸性となし、次に全液を重曹にて中和して弱アルカリ性となし、再三エーテルと振盪して酸性物質とフェノール性物質とに分つ。

(a) 酸性物質 (*p*-Oxybenzoesäure の生成)

上の弱アルカリ性水溶部を再び稀硫酸にて酸性となしエーテルと振盪し、エーテル液を蒸溜する時は結晶塊を残留す。動物炭を使用し水より再結晶す。無色稜柱狀結晶にして Fp 209° を示す。之を *p*-Oxybenzoesäure Fp 210° と混融するも融點降下を認めず。

(b) フェノール性物質 (Des-O-methyl-Anhydroicaritin の生成)

Des-O-methyl-Anhydroicaritin

上記のエーテル溶液を無水芒硝にて脱水後エーテルを餾取し、残留物質をピリジンに溶解し、同量の水を加へて放置すれば結晶を析出す。結晶を濾集し、更にピリジン水より再三精製し最後にメタノールより再結晶を行ふ。乾燥品は Fp 253-255° を示す。黄色針狀結晶にして過クロール鐵液に暗綠色、マグネシア及濃鹽酸(水銀存在)に由り鮮赤色を示す。

原素分析	物質	3.871mg	CO ₂	9.592mg	H ₂ O	1.752mg	C%	67.58	H%	5.06
	C ₂₀ H ₁₈ O ₆ としての理論數						„	67.78	„	5.12

Des-O-methyl-Anhydroicaritin を除けるピリジン水性濾液(ピリジン含量約 50%) に更に同量の水を加へて静置するに汚黄色針晶を析出するも、その量僅少にして精製も亦困難なり。従つて Icarisid I の場合に於ける如く Icaritin (Icarin の Aglykon 體) に相應せる Des-O-methyl-Icaritin の分離はこの際原料不足と分離困難なるため遂に不成功に終れり。

アセチル誘導體 Tetraacetyl-(des-O-methyl-Anhydroicaritin)

Des-O-methyl-Anhydroicaritin 0.2g に無水醋酸 2cc 及び無水醋酸ソーダ 0.2g を加へ熱時常法に依りアセチル化す. 1 夜放置後少量の水を注加し暫時放置すれば結晶を析出す. 之を濾集, 水洗, 乾燥後メタノールより再結晶す. Fp 155°. 無色針狀結晶にして過クロール鐵液にて呈色せず.

原素分析 物質 3721mg CO₂ 8.705mg H₂O 1.752mg C% 64.15 H% 5.02

C₂₀H₁₄O₆(CH₃CO)₄ としての理論數 „ 64.34 „ 5.06

メチル誘導體 Des-O-methyl-Anhydroicaritin-tetramethylaether
(Anhydroicaritin-trimethylaether)

Des-O-methyl-Anhydroicaritin 0.5g をデメチル硫酸 5cc 中に懸垂し, 冷却しつつ 50% メタノール性苛性カリ液を以つてメチル化す. 反應後多量の冷水中に注入し, 析出物を集め, エーテルに移行し最初稀アルカリ水次に水にて良く洗滌し, 無水芒硝にて乾燥後エーテルを溜去し, 殘留物を最初稀アルコール, 最後にアセトン, 石油エーテル混液より再結晶す. 乾燥品は Fp 147° にして, 之を囊に Anhydroicaritin より得たる Anhydroicaritin-trimethylaether と混融するも融點降下せず.

5. 配糖體 Des-O-methyl-Icariin に對するエムルジンの作用

(a) Des-O-methyl-Icarnii のエムルジン加水分解

Des-O-methyl-Icariin 1.0g を 250cc のトルオール飽和水に浮游せしめ之にメルク製 Emul-in 0.5g を加へて 36-7° 孵卵器内に時々振盪し, 1 週間放置したる後濾過し, 沈澱を水洗し, 陶土板上に乾燥したる後ピリヂンに溶解して不溶物を除き, 濾液に水を加ふるに油狀物質を析出し, 更にこの精製法を繰返すも遂に結晶形に固結せず, 故に上澄液を傾斜し良く水にて洗滌したる後, 油狀物質を析出し, 更にこの精製法を繰返すも遂に結晶形に固結せず. 故に上澄液を傾斜し良く水にて洗滌したる後, 油狀物質をエキシカートル内に乾燥すれば黃色粉末を得之を其儘アセチル誘導體の製造に使用せり.

Hexaac. tyl-des-O-methyl-Icarisid II

Des-O-methyl-Icarisid II 0.3g(Amorph) を 3cc の Pyridin に溶解し之に 3cc の無水醋酸を加へて 1 夜放置したる後 0.5% 硫酸水中に投じ, 放置するに油狀物は遂に固結す. 濾過, 水洗後動物炭を使用し稀酒精にて精製す. Fp 94° (85° より sintern す)を示す.

メトオキシル基測定

物質	4.512mg	AgJ	5.623mg	CH ₃ O%	16.45
C ₂₀ H ₁₆ O ₄ (OCH ₃) ₂ としての理論数				„	16.22

訂 正 表

本誌: 55 (昭和 10 年 7 月), 719-729.

赤井, 中澤: イカリサウ属植物成分の研究(第 3 報)

頁	行	誤	正
719	下段 12	受部	受理
„	„ 9	“Jeariin”	“Icarin”
720	上段 8	成を達合成し	合成を達成し
721	„ 14	allyl	Allyl
„	„ 15	遊離性	解離性
„	„ 16	o-Allylderivat	O-Allylderivat
„	下段 11	Ilaisen	Claisen
„	„ 7	反結反應	反應溶液
722	„ 1	Anhydroicaritin	Anhydroicaritin-trimethyläther
723	„ 3	飽和し	飽和し

本誌: 55 (昭和 10 年 8 月) 788-799.

頁	行	誤	正
789	下段 1	は於ける	に於ける
791	上段 16	Dioxycenmarin	Dioxycumarin
792	上段式(IV)	<p>(IV)</p>	<p>(IV)</p>
795	参照文献(2)	55 (1935).	55 (1935), 719.
„	„ (3)	55 (1935).	55 (1935), 705.
„	下段 13	乾燥エーテル	乾燥エーテル 300cc
796	上段 11	4.0g	4.0g へ
„	下段 6	に析出す	少量に析出す
797	上段 7	1.62g	1.62g へ
798	„ 10	デメチール硫 50cc 酸	デメチール硫酸 50cc