6. 塚本赴夫, 富永敏夫, 高橋順治: 龍眼葉の成分 (其二)

Takeo Tsukamoto, Toshio Tominaga and Junji Takahashi: Chemical Constituents of the Leaves of *Euphoria Longana* Lam. II.

(Dispensary, Taipei University Hospital, Taipei, Formosa).

總論 りうがん(龍眼) *Euphoria Longana* LAM. は無患樹科に屬し, 臺灣琉球に栽培され九州南部でも生育する常緑喬木で, 其生果も美味であるし, 乾燥した果肉は龍眼肉と稱して食用ともなり, 藥用には滋養強壯劑となし龍眼酒等は甚だ珍重される。

龍眼葉については外傷に使ふ¹⁾と云ふが別に其成分に關する報告は無い。

我々(塚本・富永)はこの葉から Quercetin と粗製タンニンを分離し, この粗タンニン中から一種の配糖體を取り出して Quercitrin らしいと云ふ事を臺灣藥學會誌に報告したが²⁾其時にも記載したやうに此の Quercetin も Quercitrin も文献の記載と少しづつ融點に差があつて何となく不安なので其後再び材料を集めて配糖體を作り, 糖の結合位置を決めて見て確かに Quercitrin であると云へるやうになつたから, 前報を御覽にならない方が多いと思ふので, こゝに改めて實驗記載は一部を重複させて報告する事とする。

實 驗 記 載

1. Quercetin の分離 8 月に採集した風乾葉 1.3kg に CaCO_3 を加へて酒精で 2 回溫浸してエキスとしこれを 20% 酒精で溫浸して不溶物を去り, エーテルで浸出する。エーテル液は重曹水で洗ひ, 芒硝で脱水後エーテルを溜去すると結晶性殘渣を得る。50% 酒精から再結晶して, Fp 305° の黃色針狀晶 0.15g を得た。Quercetin の合成品は人によつて其記載がまちまちで $312\sim 6^\circ$ ³⁾ $313\sim 4^\circ$ ⁴⁾ $316\sim 7^\circ$ ⁵⁾ となつて居るが, この 305° の物質は FeCl_3 で暗綠色, $\text{Mg}+\text{HCl}$ で紅色になる Flavon の反應を呈し, 尚無醋と 1 滴の濃硫酸で氷冷下にアセチル化して得た Fp 193° のものは, 別に Quercetin から作つた Pentacetyl-quercetin Fp 194° と混融しても融點降下はない。

2. 粗製タンニンの製造 次にエーテル殘渣の方は醋酸エチルで度々浸出し, 此の醋酸エチルを芒硝で脱水後蒸溜濃縮してクロ、ホルム中に注加して粗製タンニンを沈澱させた(淡黃色無晶形, 10g)

本物質は味極めて澁く, 水溶液はゲラチン液, アンチピリンで白色沈澱, FeCl_3 で綠色から黒褐色, 醋酸鉛で黃色沈澱を生じ又 $\text{Mg}+\text{HCl}$ で紅色をも呈する。

3. 粗製タンニンから配糖體の分離 粗製タンニン 5g を醋酸エチルに溶解し, 2% ゲラチン溶液で振盪してタンニンを除き蒸發乾固した殘渣を少量の水に溶して結晶皿で自然蒸發させると黃色の結晶が析出する。之を 70% 酒精から再結晶して $178^\circ\sim 179^\circ$ で發泡熔融する黃色板狀晶を得た。此の結晶は過クロール鐵液で帶褐綠色, $\text{Mg}+\text{HCl}$ で綠紅色を呈するし, 醋酸鉛で黃色沈澱を生ずるから Flavoglucosid と考へられ, 次の分析數から分子式は $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と決める。

試 料 0.0705g を 100° で減壓下に恒量を得るまで乾燥した減量 0.0015g.

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ として計算した $\text{H}_2\text{O}\%$ 7.43%, 實驗値 7.23%.

試 料 90°C , 1mm 4 時間乾燥した物, 3.93mg, CO_2 9.297mg, H_2O 2.055mg.

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$ としての計算値 C 56.25, H 4.46. 實驗値 C 55.76, H 5.06%.

4. 配糖體の加水分解 100°C で減壓下に恒量となつた配糖體 0.0461g を, 5% H_2SO_4 10cc に加へて重盪煎上に加熱すると, 結晶は一旦溶解した後黃色針狀晶が析出して来る。加熱 1 時間で中止冷却させ, アリン氏管に吸濾し, 水洗後減壓下に 100° に乾燥させて恒量に到らせる。Aglycon 0.0304g を得た。之は 50% 酒精で再

1) 佐々木舜・“臺灣民間藥用植物誌”

2) 塚本, 富永: 龍眼葉の成分 (其…) 臺灣藥學會誌 53 號 14, [昭 17].

3) J. Allan, R. Robinson: J. Chem. Soc. 1926, 2336.

4) St. v. Kostanecki, V. Lampe and J. Tambor: Ber. 37, 784, 1402 [1904].

5) 篠田淳三, 佐藤壯吉: 本誌, 47, 120 [1927]

結晶して Fp 310° の黄色針狀結晶となる. 此の物 0.027g を無醋 1cc, 濃硫酸 1 滴でアセチル化すると實驗の 1. と同様な Fp 193° の無色針狀結晶の Pentacetyl-quercetin を得た.

$C_{21}H_{20}O_{11} \rightarrow C_{15}H_{10}O_7$ としての計算値 65.94%, 實驗値 65.94%.

5. **Rhamnose の證明** Aglycon を濃別した母液は炭酸バリウムで中和して, 殆んど乾固するまで濃縮し, 酒精で精製した物に鹽酸フェニルヒドラチン 0.1g, 醋酸ソーダ 0.2g, 水 1cc を加へ Phenylsazon を作る. 黄色針狀晶で Fp 180°, 自製の Rhammosazon Fp 182° と混融しても融點降下はなかつた.

6. **配糖體の糖の位置の決定** 配糖體 0.1g を純酒精 25cc に溶解し, 之にニトロゾメチル尿素 5.0g から製したデアツオメタンのエーテル溶液 50cc を加へ, 一夜放置して, 液の一部を取つて $FeCl_3$ に依る反應を調べて呈色しない事を確かめてから, 溶媒を溜去して殘留する黄色殘渣に 5% H_2SO_4 20cc を加へ重溫煎上加温すると, 暫くの間に淡黄色針狀結晶が析出する. 加温 2 時間の後, 吸引濾過して集めた結晶を 50% 酒精で再結晶すると Fp 191~192° の淡黄色針狀結晶を得た.

試料 4.230mg: CO_2 9.795mg, H_2O 2.005mg.

$C_{19}H_{18}O_7$ 計算値 C 63.67, H 5.06; 實驗値 C 63.15, H 5.30.

又別に購入した槐花 (Flos Sophorae japonicae) から抽出して作つた Rutin を之と同じ方法でメチル化と加水分解とを行つて製した 3-Oxy-5,7,3',4'-tetramethoxyflavon Fp 192° と混融しても融點の降下を認めなかつた.

臺北帝大醫學部藥局 (昭和 23 年 10 月 6 日受理)

Summary

Quercetin was isolated from the alcoholic extract of the leaves of *Euphoria Longina* Lam., and was proved by mixed fusion as pentacetyl-quercetin. A glucoside assumed to be quercitrin was isolated from crude tannin but values did not coincide with the published facts. This was thoroughly methylated by diazomethane, decomposed by dil. H_2SO_4 , and pale-yellow, methylated aglycone, m.p. 191-2°, was obtained. This was proved by mixed fusion to be 3-hydroxy-5,7,3',4'-tetramethoxyflavone, m.p. 192°, which was prepared from rutin obtained from the flowers of *Sophora japonica* L. This proved that the bonding of sugar was at 3-position so that the glucoside must inevitably be quercetin-3-rhamnoside, i. e. quercitrin. Although there is a slight differences in the melting point from that found in literature it must be quercitrin as was earlier found by Mr. Ohta (J. Pharm. Soc., Formosa. 53 (1942)).

(Received October 6, 1948)

7. 富永敏夫: ぎんがふくわん葉の一配糖體

Toshio Tominaga: A Glycoside Isolated from the Leaves of *Leucaena glauca* Benth.

(Dispensary, Taipei University Hospital, Taipei, Formosa)

ぎんがふくわん(ぎんねむ) *Leucaena glauca* Benth. (荳科) の葉のアルコールエキスより $C_{21}H_{20}O_{11} \cdot 2H_2O$ の集成を有し, Fp 178—179°, 淡黄色板狀結晶の一配糖體を分離した. 本配糖體は加水分解を行うとアグリコンとして Fp 310° の黄色針狀結晶を生成し, 此のアセタートは Fp 195° の無色針狀結晶である. このものは曾て塚本及び著者が龍眼葉¹⁾より分離したクエルセチン及び其のアセタートと混融を行ひ夫々融點の降下を見ないのでアグリコンはクエルセチンである事が分つた. 糖部はオザツオンを製シラムノーゼを證明した. 更にアグリコンの定量の結果, 本配糖體は Quercetinmonorhamnosid に一致する. 糖の結合位置を決定する爲め, 原配糖體に大過剰のデアツオメタンを作用せしめ, 遊離水酸基を徹底的にメチル化した後, 加水分解を行ひ, Fp 192—193° の淡黄色針狀結晶を得た. 本物質はルチン (槐花より抽出したもの) を同様に處理して得た 3-Oxy-5-7-3'-4'-tetra-

1) 臺灣藥學會誌 53, 14—16.