65. 刈米達夫, 月田 潔: オキシアントラヒノン含有植物中のオキシアントロン
について (第1報). クリソファン酸とクリソファン酸アントロンの分離
検出法及びクリソファン酸アントロンの植物に於ける分布**
〔植物成分の微量化学的研究 (第37報*)〕

Tatsuo Kariyone and Kiyoshi Tsukida: Microchemical Studies on Plant
Components. XXXVII. Hydroxyanthrones in Plants Containing
Hydroxyanthraquinones. (I). Separatory Detection of
Chrysophanic Acid and Distribution of Chrysophanic
Acid Anthrone in Plants.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto***, and Kobe Women's
College of Pharmacy****)

オキシアントラヒノンを含有する植物には、新鮮なものを薬用に供すると激しい嘔吐や悪心等の作用を呈する
ものがあることや、新鮮な搾汁を諸種の皮膚病に外用すること、或いはアントラヒノン類の植物体内生成の機構
からも還元型たるオキシアントロン類の共存が予想される。既にラムヌス実¹⁾、クリサロビン²⁾、タガヤサン³⁾、
フ랑グラ皮^{4,5)}、大黃^{4,6)}、*Ventilago madraspatana* 根皮⁷⁾、ハネセンナ⁸⁾ 等についてアントロン類が検出され
たり、その結晶が単離されたりしているが、微量化学的に検出する方法は殆んど報告されていない。

著者等は植物に含まれるアントラヒノン及びアントロン類の中、クリソファン酸とクリソファン酸アントロン
について、別報⁹⁾に報告したペーパークロマトグラフィーでは分離検出出来ないが、その混合物をピリジン及び
無水酢酸で処理して後者を1,8,9-トリアセトキシ-3-メチルアントラセンとすれば、その特異な螢光をペーパ
ークロマトグラフィーによつて微量化学的に分離検出して両者を識別し得ることを見出した。

更にこの方法を利用してクリソファン酸アントロンの植物に於ける分布を調べた(Table I)。この時 展開時に
於けるアントロン類の酸化を考慮して水素気流中でペーパークロマトグラフィーを行い精査した結果、クリソフ
ァン酸を含有する植物にはその還元型たるクリソファン酸アントロンを遊離又は配糖体の形で含有するもの多く、
その含有量は採集後の経過年数により消長の認められることを微量化学的に知り得た。尚、これら植物中に検出
されたクリソファン酸アントロンが1,8-ジオキシ-3-メチル-9-アントロンであることは、クリサロビンより得
られたものについて報告²⁾があるが、著者もギシギシ根及びクロツバラ実より得たものが共に9-アントロン体で
あることを確めている。この点については次回に譲る。

本研究に於いて元素分析を実施された京大薬学科 岩田秀子氏感謝する。尚、研究費の一部に1951年度文部
省科学研究費を使用した。併せて謝意を表する。

* 第36報: 本誌 24, 230 (1954)。

** 日本薬学会発表 (1952年4月)。

*** Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

**** Motoyama-cho, Higashinada-ku, Kobe.

1) N. Waliaschko, N. Krassowski: Chem. Zentr. 1909, I, 772.

2) O. Hesse: Ann. 388, 65 (1912); 413, 350; Tutin, Clewer: J. Chem. Soc. 1912, 290; C. A. Naylor,
J. H. Gardner: J. Am. Chem. Soc. 53, 4116 (1931). 3) Iwakawa: Ar. Pth. 65, 317.

4) R. Wasicky: Boll. Chim. Farm. 64, 163.

5) Casparis, Maeder: Schweiz. Apoth.-Ztg. 63, 313 (1925); G. Kedvessy: Ber. ungar. pharm. Ges.
19, 473 (1943); E. Schwimmer: Ibid. 21, 36 (1947); Gyógyszerészstud. Értesítő 22, 111 (1948);
K. Erne: Svensk Farm. Tidskr. 52, 361, 377 (1948); P. F. Jorgensen: Dansk Tidskr. Farm. 24,
111 (1950).

6) C. G. Gomez, F. G. Gomez: Farmacognosia (Madrid) 8, 259 (1948); H. Stroem, T. Kihlstrom:
Medd. Norsk Farm. Selskap 10, 67, 93 (1948); D. Marcovic: Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta,
38, 419 (1951). 7) Perkin, Hummel: J. Chem. Soc. 65, 937.

8) H. Hauptmann, L. L. Nazárió: J. Am. Chem. Soc. 72, 1492 (1950).

9) 月田, 鈴木, 横田: 本誌 74, 224 (1954)。

Table I. Distribution of Chrysophanic Acid Anthrone in Plants

Plants	Years passed after collection	Chrysophanic acid anthrone	
		free type	combined type
Barks			
<i>Rhamus crenata</i> Sieb. et Zucc. イソノキ (くろうめもどき科)	fresh	+	++
<i>R. Frangula</i> L. フラングラ (#)	about 10 years	±	+
<i>R. Purshiana</i> De Candolle カスカラサグラダ (#)	about 10 years	++	++
Roots and Rhizomes			
<i>Cassia occidentalis</i> L. ハブソウ (まめ科)	fresh	+	+
<i>C. Tora</i> L. エビスグサ (#)	fresh	+	+
<i>Polygonum cuspidatum</i> Sieb. et Zucc. イタドリ (たで科)	{fresh 3 years	+	++
<i>Rheum koreanum</i> Nakai 朝鮮大黃 (#)	above 10 years	++	+
<i>R. officinale</i> Baillon 唐大黃 (#)	about 10 years	++	++
<i>R. palmatum</i> L. 錦紋大黃 (#)	above 10 years	+	+
<i>R. Rhaponticum</i> L. トルコ大黃 (#)	above 10 years	+	+
<i>R. undulatum</i> L. 和大黃 (#)	above 10 years	+	+
<i>Rumex Aceiosa</i> L. スイバ (#)	fresh	+	+
<i>R. Andreaeanus</i> Makino キブネ大黃 (#)	1 year	+	+
<i>R. japonicus</i> Meisn. ギシギシ (#)	{fresh about 10 years	++	+
Fruit			
<i>Rhamnus japonica</i> Maxim. var. <i>genuina</i> Maxim. クロウメモドキ (くろうめもどき科)	about 5 years	++	++
Seeds			
<i>Cassia Tora</i> L. エビスグサ (まめ科)	fresh	+	++
<i>C. Fistula</i> L. ナンバンサイカチ (#)	above 10 years	+	+
Exudation			
Goa powder	above 10 years	++	+

実 験 の 部

1) 単離既知のクリソファン酸とクリソファン酸アントロンの分離検出法 和大黃より単離したクリソファン酸 (mp 193~195°)¹⁰⁾ 及び之を氷酢酸中, Sn と HCl で還元して作ったクリソファン酸アントロン-(9) (mp 200~201°)²⁾ を夫々単独にメタノール飽和テクロヘキサンでペーパークロマトグラフィー³⁾ を行くと, 共に Rf 0.95±0.01 の部分に來り混合物を分離検出出来ない. Rf 0.93~0.96 の部分を切りとりその約5枚分をクロロホルムで4時間温浸しクロロホルム留去後, ビリジン6滴及び無水酢酸3滴を加え室温で24時間放置. 減圧下略々蒸発し, 更にメタノール1ccを加え減圧下完全に乾固しエタノール2ccを加え紫外線下に色調を検すれば試料クリソファン酸の時は黄色螢光, 試料クリソファン酸アントロンのときは青紫色螢光を發する.

次に兩者混合物の時はアントロン体に比しアントラヒノン体の量が特に大きくない限り, 上法によりアントロン体を障害なしに検出出来るが, 然らざる時は障害を受けるのでこの時はエタノール溶液を沝紙(東洋沝紙 No. 131, 巾2cm, 長さ25cm)に点じ, ペーパークロマトグラフィー³⁾ (約20cm展開)を行えば, Rf 0.95 紫外線下黄褐, Rf 0.80 (曳尾) 紫外線下黄緑, アルコール噴霧して青紫色螢光. の如く兩者を分離検出出来る. 即ちクリソファン酸アントロンに由来する像は Rf 0.80 である. 確認誤度 約 7.5γ (0.0035 cc 中).

2) クリソファン酸アントロンより生成した青紫色螢光物質 クリソファン酸アントロン-(9) 50 mg にビリジン 0.8 cc, 無水酢酸 0.5 cc を加え 10 分間 70° に加温した後, 室温に 24 時間放置する. 減圧下完全に乾固した後, クロロホルムに溶かし, 水洗乾燥後, クロロホルムを留去し残渣を氷酢より約7回再結晶を繰返し黄色針晶を得. mp 231~233°, 得量 51 mg (67%). この物質は 1,8,9-トリアセトキシ-3-メチル-9-アントラセンに相当し, 紫外線下黄緑色螢光を放つが, エタノール溶液とすれば鮮青色螢光を呈する. 1,8,9-トリアセトキシ-3-メチルアントラセン. C₂₁H₁₈O₆ 計算値 C 68.85, H 4.92, 実験値 C 68.42, H 4.87. 上記 1) で沝紙上に得られた青紫色螢光物質を多量の沝紙よりクロロホルムで抽出し, 溶媒留去後, 氷酢より数回再結晶して得たものは mp 233° で, 上記合成品と混融して融点降下を認めない. 故に 1) のペーパークロマトグラフィーで認められ

10) タデ科植物成分の研究, 第4報: 日本薬学会発表 (1951 年 7 月).

た特異な青紫色螢光はアントロン体の 9 位がエノール化, アセチル化されてアントラセン骨格になつたためと説明し得る。

3) 植物中のクリソファン酸アントロンの検出 クリソファン酸を含有することの既に判明した植物につき 1) の方法を適用してクリソファン酸アントロンの有無を調べた。即ち試料植物細末約 1 g をクロロホルムで着色しなくなるまで抽出し, クロロホルムを留去した残渣 (A) 及びその抽出残渣を更に 20% H_2SO_4 及びクロロホルムで水浴上 20 時間以上抽出しクロロホルム層をとり水洗後, 溶媒を留去した残渣 (B) について 1) 法を行つた。(A) について遊離型の, (B) について配糖体型のクリソファン酸アントロンの有無を調べた。結果を Table I に示す。但し展開は水素気流中で行つた。

京都大学医学部薬学科 神戸女子薬科大学

Summary

Of the anthraquinones and anthrones contained in plants, chrysophanic acid anthrone can be detected in microchemical amounts by treating a mixture of chrysophanic acid and chrysophanic acid anthrone with pyridine and acetic anhydride by which the latter is derived to 1,8,9-triacetoxy-3-methylanthracene and its characteristic fluorescence examined by paper chromatography. This method was utilized in examining the distribution of chrysophanic acid anthrone in plants and it was found that the plants containing chrysophanic acid contained its reduced form, the acid anthrone, in a free type or as a glycoside and that the content varied according to the passage of time between the collection and examination.

(Received December 28, 1953)

66. 刈米達夫, 月田 潔, 鈴木信夫: オキシアントラヒノン含有植物中の
オキシアントロンについて (第2報) オキシアントロン類の微量検出法*
〔植物成分の微量化学的研究 (第38報)〕

Tatsuo Kariyone, Kiyoshi Tsukida, and Nobuo Suzuki: Microchemical
Studies on Plant Components. XXXVIII.

Hydroxyanthrones in Plants Containing Hydroxyanthraquinones. (II).
Microchemical Detection of Hydroxyanthrones.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto, and Kobe Women's
College of Pharmacy)

植物中に含まれるオキシアントロン類を検出しようとする場合には、常に対応するオキシアントラヒノン類の存在を考慮して之と分離検出するか或は共存するオキシアントラヒノン類に障害されぬ様にする必要があるが、その方法として (a) そのまま本来の形で分離又は塩や分子内錯塩として分離する。 (b) 9 又は 10 位の $>CO$ の活性差を利用する。 (c) オキシアントロン類の 9 又は 10 位の $>CH_2$ の活性又は還元性を利用する。 (d) 核分解物として分離する。等の方法が考えられ、著者等が前報に於て報告したクリソファン酸とクリソファン酸アントロンの分離検出法は (b) に該当する。処でこの方法は、クリソファン酸アントロンの如く R_f の大きいものには行い易いが、エモジアンアントロンの様に R_f の小さいものには他の種々の色点例えばフラボノイドに妨げられる恐れがある。そこで著者等は広くオキシアントロン類特に薬理上意義のある 1,8-ジオキシアントロン類の微量検出法について研究した。即ち (a) に該当する方法として酢酸アルミニウム、酢酸マグネシウム等を添加して種々の展開剤でペーパークロマトグラフィーを、 (c) に該当する方法としてベンツアルデヒド、パラニトロベンツ

* 日本薬学会発表 (1953 年 4 月)。