corresponding amount of 0.2 N sulfuric acid and by the stepwise addition of alcohol.

4) Attempt to isolate and purify galacturonic acid by the ion exchange resin, without once precipitating the barium salt, was not successful. It is thought that purification of galacturonic acid as its barium salt is of important significance in making crystallization of the acid possible and in obtaining higher purity.

(Received February 9, 1954)

95. 刈米達夫, 松野隆男: 柑橘類成分の研究 (第2報¹⁾)

Tatsuo Kariyone and Takao Matsuno: Studies on the Components of
Citrus Species (Rutaceae). II.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto* and
Kyoto Pharmaceutical College**)

著者等は下記7種の *Citrus* 属果皮の配糖体を研究し, 次の通り検出した.

種 名		成 分
カ ラ タ チ	<i>Poncirus trifoliata</i> Rafinesque	poncirin
タ チ バ ナ	<i>Citrus Tachibana</i> Tanaka	hesperidin
ユ ズ	<i>Citrus Junos</i> Sieb. ex Tanaka	〃
イ ヨ ミ カ ン	<i>Citrus Iyo</i> Hort. ex Tanaka	〃
ス ダ チ	<i>Citrus Sudachi</i> Hort. ex Shirai	〃
ナルトミカン	<i>Citrus medioglobosa</i> Hort. ex Tanaka	naringin
ハ ツ サ ク	<i>Citrus Hassaku</i> Hort. ex Tanaka	〃

同種成分について従来他の研究者によって報告されたものは次の通りである.

ブンタン²⁾, ナツミカン³⁾: ナリンギン

ミカン, レモン, ボンカン: ヘスベリジン⁴⁾

枳実 (中国産): ネオヘスベリジン⁵⁾, ナリンギン⁶⁾

上記範囲内に於いてはナリンギンは中果皮 (白色海綿状の部分) の厚い種類の果実に, ヘスベリジンは中果皮の薄い果実に多いように考えられる.

タチバナの未熟果実中にはヘスベリジン含量 15%に達する. これは Karrer⁷⁾ がイタリー産の未熟橙果実 (径 3~6 mm) より 28.5%に及ぶヘスベリジンを検出したことと関連し, ヘスベリジンは一般に未熟果実に多いことを証明するものである.

Sosa, Sannie⁸⁾ 等がカラタチから新フラバノン配糖体として citrifolioside なる物質を報告しているが, これは服部等がカラタチの花弁から分離したキコクネチン⁹⁾ (=イソサクラネチン) の配糖体 (7-rhamno-glucoside) ボンチリン¹⁰⁾ に性状及び分析値等が全く一致し, 恐らく同一物であろう.

本研究にあたり分析を担当された京都大学薬学科岩田秀子氏に謝意を表する.

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

** Yamashina-misasagi, Higashiyama-ku, Kyoto.

1) 日本薬学会総会にて発表 (1951); 第1報: Pharm. Bull. **1**, 119 (1953).

2) S. Hattori, H. Matsuda: Acta Phytochim. **15**, 199 (1949).

3) 辻村: 理研報 **6**, 1115 (1927).

4) 服部: “植物色素” (岩波書店) 第2版 117頁; 谷井: 本誌 **19**, 129 (1899). 5) 曾: 本誌 **60**, 420 (1940).

6) 服部, 長谷川, 金尾: 日化 **65**, 744 (1944). 7) Karrer: Helv. Chim. Acta **32**, 94 (1949).

8) Sosa, Sannie: Bull. Soc. Chim. Biol. **31**, 36 (1949). 9) 服部: 本誌 **48**, 1064 (1928).

10) 服部, 長谷川, 下郡山: 日化 **65**, 61 (1944).

実 験 の 部

(I) カラタチ：配糖体の単離と性状 1948 年 6 月中旬京都大学農学部にて採集した径 1.5~2 cm の未熟果実の粗製乾燥品 300 g を 60% メタノールで温浸し、抽出液を濃縮。四塩化炭素、エーテルでクロロフィルその他を除去した後酢酸エチルで抽出し、酢酸エチルを留去し暗褐色粘稠物を得。これに無水アルコールを加えると不純物は橙赤色となつて溶け、直ちに多量の白色結晶を得。このものを無水アルコールから再結晶すると mp 211° の針状品として得。収量 10.8 g (3.61%)。C₂₇H₃₁O₃(OCH₃) 計算値 C 56.56, H 5.72, OCH₃ 5.21, 実験値 C 56.42, H 5.80, OCH₃ 4.94。結晶水測定の結果は 3 mol に相当。結晶少量に濃硝酸を滴加すれば濃青藍色となり濃硫酸を滴加すると赤褐色を呈し暫時にして澄明な橙黄色溶液となる。希アルコール、ピリジンに冷時易溶、水、無水アルコール、アセトンに冷時難溶、熱時易溶。

配糖体の加水分解：イソサクラネチサンの証明 配糖体を 3% 硫酸で 3 hr 加熱後 1 夜放置すれば結晶を析出する。含水アルコールで再結晶。mp 193°。C₁₆H₁₄O₅ 計算値 C 67.13, H 4.93, 実験値 C 67.05, H 4.86。イソサクラネチンと混融し融点降下せず。

糖の証明 イソサクラネチンを識別し、母液を一度エーテルで振つてから水酸化バリウムを加えて中和し、母液を蒸発濃縮し常法によりオサゾンをつくつた。アルコールから再結晶後アセトンを加えて易溶部と難溶部とに分つ。難溶の黄色結晶をアルコールより再結晶、mp 209°。既製のグルコサゾンと混融するに融点降下せず。易溶部の橙赤色溶液よりアセトンを留去し残渣をアルコールより再結晶して mp 180° の結晶を得。既製のラムノサゾンと混融して融点降下せず。

ゲニンのアセチル化：トリアセチルイソサクラネチン 配糖体を加水分解して得たゲニン 0.47 g を 5 cc の無水酢酸及び 1 g の脱水酢酸ソーダと共に沸騰水浴上に 2 hr 加熱してアセチル化す。反応物を冷水中に投入すれば油状析出物は固結す。アルコールより再結晶、mp 114°。これは過クロール鉄液による反応なく Mg+HCl にて紫紅色を呈せず。C₁₆H₁₁O₅(CH₃CO)₃ 計算値 C 64.09, H 4.83, 実験値 C 64.13, H 4.90。

(II) タチバナより配糖体ヘスペリジンの抽出 1948 年 7 月初旬京都平安神宮及び平野神社にて採集した径 2~3 mm の未熟果実の風乾粉碎せるもの 100 g を四塩化炭素で 1 日室温で浸出し可溶物を除去した後、97% アルコールで温浸す。全抽出液を合併、濃縮後淡黄色の結晶 (A) を得。抽出残渣を 1% 苛性ソーダアルカリ性 50% アルコールにて冷浸、浸出液を塩酸で弱酸性となせば夥しく黄色針状結晶が沈澱。分別後水、冷アルコールで洗滌後 1% 苛性ソーダアルカリ性 50% アルコールに溶解し、炭酸ガスを導入すれば稍黄色を帯びた白色結晶析出。この操作を反復後無色針状結晶 (B) を得。mp 251°。C₂₈H₃₄O₁₅ 計算値 C 55.08, H 5.57, 実験値 C 55.14, H 5.52。ネオヘスペリジンの存在を予想し (A) の結晶を精製したが (B) と同一物であつた。全収量 15 g (15%)。この結晶をアルコール性希塩酸で加水分解後、アルコールを留去すれば粗結晶を得。これをエーテルで再結晶すれば mp 226° の針状品となる。別にミカンから抽出して得たヘスペリジン及びその加水分解によつて得たヘスペレチンの標品と混融の結果いずれも融点降下せず。

(III) ユズより配糖体の抽出：ヘスペリジン 1949 年 7 月上旬京都近郊で採集した未熟果実 (径 0.5~1 cm) 35 g を (II) に準じて抽出。収量 2.2 g (6.3%)。混融並びに加水分解物の混融によりヘスペリジンと決定した。

(IV) イヨミカンより配糖体の抽出：ヘスペリジン 1949 年 8 月上旬愛媛県にて採集せる未熟果実 (径 5 cm) の風乾果皮 250 g をメタノールで温浸し抽出液を濃縮すれば殆んど純粋な白色針状品を得。酢酸より再結晶。収量 4.5 g (1.8%)。混融並びに加水分解物の混融によりヘスペリジンと決定した。

(V) スダチより配糖体の抽出：ヘスペリジン 1948 年 10 月徳島県にて採集せる試料の風乾果皮をメタノールで温浸、濃縮後エーテルで夾雑物を除去し放置すれば結晶析出。混融並びに加水分解物の混融によりヘスペリジンと決定した。

(VI) ナルトミカンより配糖体の抽出：ナリンギン 1949 年愛媛県にて採集せる未熟果実の風乾果皮 170 g をメタノールで温浸。濃縮後残留物を少量の熱湯に溶解し酢酸アルミニウム液を加えて振盪し、沈澱物を温時濾過して除き母液にクロロホルムを加えて放置すれば数日後に多量の球晶を析出。希アルコールより再結晶。mp 83°、収量 9 g (5.3%)。鉍酸にて加水分解後析出結晶を希アルコールより再結晶。mp 248°。別にナツミカンより抽出したナリンギン及びその加水分解によつて得たナリンゲニンと混融し融点降下せず。

(VII) ハツサクより配糖体の抽出：ナリンギン 1949 年 2 月市販のものの風乾果皮を (VI) と同様の抽出法により mp 83° の結晶を得。混融並びに加水分解物の混融によりナリンギンと決定。

京都大学医学部薬学科 京都薬科大学

Summary

Distribution of glycosides in the rind of Citrus fruits was examined. Hesperidin was detected in *Citrus Tachibana* Tanaka, *C. Junos* Sieb. ex Tanaka, *C. Iyo* Hort. ex Tanaka, and *C. Sudachi* Hort. ex Shirai, and naringin from *C. medioglobosa* Hort. ex Tanaka, and *C. Hassaku* Hort. ex Tanaka. The content of hesperidin was as much as

15% in the young fruit of *C. Tachibana*. Poncirin (=kikokunetin-7-glucorhamnoside), obtained from the flower petals of *Poncirus trifoliata* Rafin. by Dr. Hattori, was detected from the fruit of this plant. Sosa and Sanie obtained a flavanone glycoside from *Citrus trifoliata* L. (alias *Poncirus trifoliata*) and designated this as a new substance, citrifolioside, but the properties and molecular formula given by them are identical with those of poncirin. It is, therefore, proposed that the name of citrifolioside be withdrawn.

(Received February 10, 1954)

96. 藤田 穆, 廣瀬良男: リモニンの研究 (第6報¹⁾) リモニンの二, 三の新誘導体

Atsushi Fujita and Yoshio Hirose: Studies on Limonin. VI.

Syntheses of Some Derivatives of Limonin.

(Pharmaceutical Faculty, University of Kumamoto*)

先に第5報¹⁾で藤田及び協同者はリモニンの構造中にフラン核の存在を論じたが、その前後に Geismann²⁾, Emerson³⁾, Rosenfeld⁴⁾ 等によつて種々の新知見が相次いで発表され、リモニンの構造の研究も行われた。その結果、接触還元で4水素化物、6水素化物が生ずること、濃アルカリと加熱すると約1分子のアセトンが離脱すること、リモニンを初め次重ヨード酸カリで酸化して1つのラクトン環が開環したリモニン酸をメチルエステル化した後接触還元すると、も1つのラクトン環が開環して4水素化リモニン酸メチルエステルとなり、また初めに接触還元して1つのラクトン環が開環した6水素化リモニン酸を次重ヨード酸カリで酸化すると、他のラクトン環も開環して6水素化2リモニン酸となること、即ちリモニンの2つのラクトンの内1つは水素化によつて開環し、他の1つは酸化によつて開環されることが判つた。

著者等は九州産吳茱萸樹皮より得たりリモニン^{5,6)}について前記のことを追試すると共に、次のような新事実を確認した。即ち原リモニンの8ヶの酸素原子の内ケト型の酸素の存在は従来不確定であつたが、今回融点が全く確然たるオキシムを得た。このオキシムは常法通り希酸で熱すると加水分解して元のリモニンに復帰するからケト基の存在はほぼ確定であると共に、このオキシムがニトリル化等を起さない点からケト基の両側の炭素には樟腦に於けるような特異な分枝はないものと認められる。次にリモニンをナトリウムアマルガムで還元すると、接触還元の場合と異なり、好収得量で2水素加物ジヒドロリモニンを得る。このことはリモニンの構造中に共軛二重結合或いはカルボニルまたはカルボキシル基と共軛する二重結合の存在を肯定するものである。またこのジヒドロ体は元のリモニン同様水酢中より1分子の結晶酢酸を持つて結晶する性質がある。更にリモニンをカメレオンによらず酒精中ヨードで酸化することにより、水素2原子を失つたデヒドロリモニンもモーリッシュの糖試験陽性なのに拘らず、Emerson 等の4-及び6-水素加体並びにリモニン酸は陰性を呈することから、これ等の水素加並びにカメレオンまたは次重ヨード酸カリ酸化が、モーリッシュ試験陽性の根元をなすフラン核或いはそれに類似する核の水素化または核裂開の方向に行われることが肯かれる。ここにリモニンの変化を一覽的に示すと Table I の通りである。

1) 藤田, 赤塚: 本誌 69, 322 (1949).

* Ōe-machi, Kumamoto.

2) T. A. Geismann: J. Org. Chem. 11, 760 (1946).

3) O. H. Emerson: J. Am. Chem. Soc. 70, 545 (1948); ibid. 74, 688 (1952).

4) R. S. Rosenfeld, K. Hofmann: Ibid. 73, 2491 (1951).

5) 藤田, 野副, 下田: 本誌 55, 291 (1935).

6) 藤田, 加来, 九谷: 本誌 55, 248 (1935).