4	2.15	0.45	"	0.45) 0.45)	—
5	3.05	0.95	"	0.95) 0.20)	+
6	2.1	0.45	"	0.45) 0.45)	—

Note: substance=~~3~~0% decamethonium compound solution

Neostigmine=0.05% solution

藤沢薬品工業株式会社試験部

Summary

1) Potency determination of synthetic curare-active substances was successfully made by the preparation of a blood-perfusion sample of rat diaphragm. Comparison of this method with the existing head-drop and Claude-Bernard methods was made with 8 kinds of polymethylene-bis (3-methyl-6,7-methylenedioxy-Py-tetrahydroisoquinoline) methiodide and somewhat parallel results were obtained.

2) Of the samples used, the decamethonium compound showed the strongest activity and the relationship between the number of the methylene group and the curare-like action was approximately equal to the rules heretofore reported.

3) There was found no significant relationship between the curare-like action and toxicity.

4) The action of this decamethonium compound is antagonized by neostigmine.

(Received July 6, 1955)

341. 富永敏夫：ふじばしで樹皮成分に関する研究（第4報*） 配糖体 A 及び配糖体 B について その1

Toshio Tominaga: Studies on the Constituents of the Bark of *Engelhardtia formosana* Hay. IV. Glycoside A and B. (1).

(Dispensary, Tottori University Hospital**)

先に本樹皮から2種の結晶性物質を分離し、配糖体 A、配糖体 B と仮称し、まず配糖体 A の加水分解の結果、L-ラムノーゼの外にアグリコン A (I)、アグリコン B (II) と仮称する2種の物質を分離し、(I) は 3,5,7,4'-テトラオキシフラボン (ケムフェロール) であることを確かめ¹⁾、(II) は 3,5,7,4'-テトラオキシフラボンと推定し²⁾、このラセミ体を合成し、(II) のラセミ体に一致することを報告した³⁾。今回配糖体 A 及び配糖体 B に関しいささか興味ある知見を得るに至った。

配糖体 A の分析は (I)、(II) のモノラムノシッドの混合物 ($C_{21}H_{10}O_{10} \cdot 2H_2O + C_{21}H_{22}O_{10} \cdot 2H_2O$) に一致しており両者の割合は抽出原料によつて一定しないようであるが、その混合物に就いて行つたアグリコンの定量結果は (I) のラムノシッド 40.43%、(II) のラムノシッド 59.26% に相当している。これを種々の溶媒から反復再結晶して両物質の単離を試みたが何れも不成功に終つたので一応この単離の試みを放棄し、このメチル化物を検討することにした。

* 日本薬学会第74回年会で発表 (1954)；第3報、富永：本誌 73, 1179(1953)。

** Nishi-cho, Yonago, Tottori-ken.

1) 塚本、富永：本誌 73, 1172(1953)。

2) 富永：本誌 73, 1175(1953)。

3) 富永：本誌 73, 1179(1953)。

まずジアゾメタンを軽く作用させ、なお塩化第二鉄溶液に呈色する黄褐色無晶形のメチル化物を得、このものの加水分解を行つて 2 種の物質を分離した。その一つはケムフェロールジメチルエーテル、 $C_{15}H_8O_4(OCH_3)_2$ に一致する mp 179~180° の黄色針晶 (III) であるが文献既知のケムフェロール-3,4'-ジメチルエーテル⁴⁾、ケムフェロール-5,4'-ジメチルエーテル⁵⁾ の何れとも一致しないので次の実験を行つた。(III) をジアゾメタンで軽くメチル化すると 5-オキシ-3,7,4'-トリメトキシフラボン¹⁾ に一致する mp 146° の黄色針晶を得、また一方 (III) をピリジンと無酢でアセチル化してモノアセタート $C_{15}H_7O_4(OCH_3)_2COCH_3$, mp 206~207° の淡黄色針晶を得たが、このもののエタノール溶液は塩化第二鉄溶液で呈色し、なお 3-または 5 位に遊離の水酸基の存在を示す故これに大過剰のジアゾメタンを作用させて 3-アセトオキシ-5,7,4'-トリメトキシフラボン⁶⁾ に一致する mp 184~185° の無色針晶を得た。これ等の実験で (III) の遊離水酸基は 3 及び 5 位にあり、(III) は 3,5-ジオキシ-7,4'-ジメトキシフラボンであることが明らかになった。(III) 及び (III) のモノアセタートを無酢と硫酸でアセチル化する場合は (III) のジアセタート $C_{15}H_6O_4(OCH_3)_2(COCH_3)_2$, mp 194~195° の無色針晶が得られる。次に配糖体 A のメチル化物を加水分解して得た他の一つは mp 189~190° の無色針晶 (IV) で (II) を直接ジアゾメタンでメチル化して製したジメチルエーテル²⁾ に一致する。(II) の 3 位の水酸基はアルコール性であつてジアゾメタンではメチル化せられないことと、このエタノール溶液は塩化第二鉄溶液で呈色し 5 位の水酸基は遊離していると考えられるので 3,5-ジオキシ 7,4'-ジメトキシフラバノンと見るべきである。

配糖体 A に更に大過剰のジアゾメタンを作用させ、もはや塩化第二鉄溶液で呈色しない淡黄色無晶形物質を加水分解し (I) 及び (II) のメチル化物を得た。その一つはケムフェロールトリメチルエーテル $C_{15}H_7O_3(OCH_3)_3 \cdot H_2O$ に一致する mp 145~146° の黄色針晶 (V) であり、そのアセタートは mp 185~186° の無色針晶で 3-アセトオキシ-5,7,4'-トリメトキシフラボンに一致する。従つて (V) の融点は文献^{6,7,8)} とは多少の差異を認めるが 3-オキシ-5,7,4'-トリメトキシフラボンである。他の一つは (II) のトリメチルエーテル $C_{15}H_9O_3(OCH_3)_3$ に一致し、60° 附近に不明瞭な融点をもつた淡黄色無晶形物質 (VI) であるが、(II) に大過剰のジアゾメタンを作用させて得たトリメチルエーテルに性状一致し、混融しても融点及び湿潤点には変化がない。(VI) のエタノール溶液は塩化第二鉄溶液に呈色しないが、これをパラジウム黒と桂皮酸を用い脱水素を行つて得た物質は塩化第二鉄溶液に呈色し、ペーパークロマトグラフィー (以下 PPC と略記) に附すると 3-オキシ-5,7,4'-トリメトキシフラボンに一致するスポットを与える。従つて (VI) は 3-オキシ-5,7,4'-トリメトキシフラバノンである。以上の実験によつて L-ラムノーゼの結合位置は何れもアグリコンの 3 位であり、配糖体 A はケムフェロール 3-L-ラムノシッド (VII) と 3,5,7,4'-テトラオキシフラバノン-3-L-ラムノシッド (VIII) の混晶であると考えられる。(VII), (VIII) の構造は極めて類似しており、恐らく性状もまた類似しその分離は困難にしているものと思われる。配糖体 A の融点は今回精検の結果、やや急速度に温度を上昇させると前に報告したように 177~180° で発泡熔融するが、温度を徐々に上昇させると 165° 附近より軟化し、温度の上昇するに従つて漸次熔融するが明瞭な融点を示さず単一の物質とは認め難い。またこの場合は殆んど発泡を伴わない。配糖体 A を 70% エタノールに溶解し、活性炭を用い 45~50° に加温しながらクロマトグラフを行つと、(VII) が主として吸着され無色の液を得るがこれを濃縮すれば (VIII) の無色鱗片状または板状晶が得られる。性状を Table I に掲げる。活性炭に吸着された (VII) は少量の (VIII) と共に 1 部溶媒で溶出することはできるが、この方法で (VII) の単離は困難である。

つぎに配糖体 B (IX) は $C_{21}H_{22}O_{10}$ に一致し、これを 5% 硫酸含有 50% エタノールを用い長時間加水分解を行ひ、 $C_{15}H_{12}O_6$, mp 231~232°, 無色針晶のアグリコン (II') を得た。旋光性なく、(II) のラセミ体 (3,5,7,4'-テトラオキシフラバノン) に一致す。糖部の水溶液は右旋性を示すようになり、メチルペントーゼの反応顯著で、PPC の結果ラムノーゼに一致したスポットを与え、オサザンは L-ラムノオサザンに一致する。従つて糖は L-ラムノーゼであると考えられる。そこで糖の結合位置決定のため (IX) に大過剰のジアゾメタンを作用させ、フェノール性水酸基の完全メチル化後、加水分解を行ひ淡黄褐色樹脂状物質 (X) を得た。OCH₃ の定量結果は (II') のトリ

4) Robinson, Shinoda: J. Chem. Soc. **127**, 1980(1925).

5) Hattori et al.: Proc. Imp. Acad.(Tokyo) **16**, 9(1940).

6) 富永: 本誌 **73**, 1181(1953).

7) Kostanecki et al.: Ber. **35**, 2086(1904).

8) Geissman, Fukushima: J. Am. Chem. Soc. **70**, 1686(1948).

メチルエーテルにほぼ一致し、脱水素の結果は (VI) の場合と全く一致する。従つて (X) もまた 3-オキシ-5, 7, 4'-トリメトキシフラバノンであることは明らかである。

従つて (IX) においてもアグリコンに対する L-ラムノーゼの結合位置は 3 位であり, (IX) もまた (VIII) と同様 3,5,7,4'-テトラオキシフラバノン-3-L-ラムノシッドであると考えられるが, その性状は Table I に示すご

Fig. 1. Ultraviolet Absorption of Engelitin (VIII), Isoengelitin (IX) and *rac.* 3,5,7,4'-Tetrahydroxyflavanone (II'). (solvent: ethanol)

とく (VIII) とはかなりの差異が認められる。フラバノン体の近縁物質にはカルコン体があり、これ等は酸によりフラバノン体へ閉環することは周知の事実であり、またこれがためフラボノイド反応陽性のカルコン体⁹⁾もあるが、 α -位の水酸基に糖残基を有するカルコン配糖体よりフラバノール体への閉環には多少の疑義⁹⁾があると思われる。(VIII), (IX) は共にカルコンの反応を欠き、フラバノール体の反応を与え、紫外部吸収スペクトル測定の結果は Fig. 1 のごとく 3,5,7,4'-テトラオキシフラバノンの合成品に殆んど一致し、何れもフラバノール体のものと見られる^{10,11)}。

従つて (VIII), (IX) は共に 3,5,7,4'-テトラオキシフラバノン-3-L-ラムノシッドであり、両者は C₂ 及び C₃ 位の不斉に基づく立体異性体ではないかと考えられる。

Table I

	Engelitin	Isoengelitin
Appearance	colorless scales or plates	colorless needles
Formula	C ₂₁ H ₂₂ O ₁₀ ·2 H ₂ O	C ₂₁ H ₂₂ O ₁₀
m.p.	176~177°	295~296°
[α]	[α] _D ²⁵ : -11.00±1.00° (ethanol)	[α] _D ²⁵ : -81.24±1.24° (ethanol)
Solubility H ₂ O	soluble (in hot)	insoluble
(CH ₃) ₂ CO	easily soluble	slightly soluble
CH ₃ OH	" "	" "
C ₂ H ₅ OH	soluble	" "
Pyridine	" "	" "
Color reaction		
Mg+HCl reaction	violet red	light violet-red
Zn+HCl "	" "	" "
FeCl ₃ "	brown	brown
Pb(AcO) ₂ "	white precipitate	white precipitate
SbCl ₅ "	colorless (-)	colorless (-)

両物質は新物質であるので植物名にちなみに (VIII) に対しエンゲリチン (engelitin), (IX) に対しイソエンゲリチン (isoengelitin) と命名することにする。

これを要するに先に配糖体 A と仮称した物質はエンゲリチンとケムフェロール-3-L-ラムノシッドの混晶であると考えられ、配糖体 B と仮称した物質はイソエンゲリチンである。

本研究に際し御指導御鞭撻を与えられた九州大学教授塚本赴夫先生、御助言を与えられた東京薬科大学教授太田達男博士、元素分析をお願いした京都大学医学部薬学科穂積啓一郎氏、今校一男氏に謝意を表する。

実 験 の 部

配糖体 A C₂₁H₂₀O₁₀·2H₂O 計算値 C 53.84, H 5.14, H₂O 7.69, C₂₁H₂₂O₁₀·2 H₂O 計算値 C 53.61, H 5.53, H₂O 7.65, 実験値 C 53.79, 53.99, H 5.98, 5.19, H₂O (130° 減圧乾燥減量) 7.62, 7.82. アグリコンの定量: 無水物 0.2525 g, ケムフェロール (無水) 0.0676 g (26.77%), (II) (3,5,7,4'-テトラオキシフラバノン) (無水) 0.0993 g (39.46%).

配糖体 A のメチル化並びに其のメチル化物の加水分解 a) ジアゾメタンを少量用いた場合: 配糖体 A 1.0g を CH₃OH に溶かしこれにジアゾメタンのエーテル溶液を加え約 3 時間作用せしめると反応は微弱となるが、其の 1 部を取り FeCl₃ 液で検するに暗褐色を呈する。溶媒を留去、淡黄褐色樹脂状残渣を 5% 硫酸含有 50% メタノール溶液 40 cc で 2 時間加熱加水分解を行い、析出した結晶 (粗 (III)) を温時別し、母液よりメタノールを留去、油状物質析出、冷後固化し樹脂状物質 (粗 (IV)) となる。

粗 (III) 収量約 0.2 g, メタノールより再結, mp 179~180° 黄色針晶 (III). エタノール溶液は FeCl₃ 液で暗褐色, マグネシウムと塩酸により赤変。C₁₅H₈O₄(OCH₃)₂ 計算値 C 64.96, H 4.45, OCH₃ 19.74, 実験値 C 64.73, H 4.79, OCH₃ 19.30. モノアセタート: (III) 0.1 g をピリジン 0.3 cc に溶解, 無酢 0.3 cc を加えたと暫次にして結晶粥を生ずる。一夜放置常法処理後, メタノールより再結, 淡黄色針晶。mp 206~207°. エタノール溶液は FeCl₃ 液に紫褐色 → 暗褐色, C₁₅H₇O₄(OCH₃)₂COCH₃ 計算値 C 64.04, H 4.49, 実験値 C 64.13, H 4.89. この 60 mg を取り少量のアセトンに溶解, 大過剰のジアゾメタンのエーテル溶液を加え放

9) 下郡山: 日化 70, 35(1949).

10) 中林: 農化 27, 471(1953).

11) Hasegawa, Shirato: J. Am. Chem. Soc. 75, 5508(1953).

置，溶媒留去，残渣を数回希エタノールで再結．無色針晶，mp 184~185°. 3-アセトオキシ-5,7,4'-トリメトキシフラボンの合成品 (mp 185~186⁰⁰) と混融して 185° で融ける．ジアセタート；(a) (III) 0.1 g, 無酢 2.0 cc 濃硫酸 1 滴を用い冷時アセチル化を行い，常法処理後エタノールより再結，無色針晶，mp 194~195°. FeCl₃ 液に呈色せず．C₁₅H₉O₄(OCH₃)₂(COCH₃)₂ 計算値 C 63.31, H 4.52, 実験値 C 63.37, H 4.90. (b) 前記 (III) のモノアセタートを (a) と同様処理 mp 194~195° の無色針晶を得．前法で得た (III) のジアセタートと混融して降下せず．

メチルエーテル：(III) 0.05 g をメタノール 5 cc に溶解，ジアゾメタンのエーテル溶液を用い軽くメチル化後溶媒留去，残渣をメタノールより再結，mp 146° の黄色針晶，FeCl₃ 液に暗褐色，5-オキシ-3, 7, 4'-トリメトキシフラボンの合成品 (mp 146~147°)¹⁾ と混融し 146° で融ける．

粗 (IV) 収量約 0.3 g. メタノール，次いでエタノールより再結，mp 189~190° の無色針晶 (IV). (II) をジアゾメタンでメチル化して得たジメチルエーテル²⁾ に性状一致し，混融するも降下せず．アセタート：(IV) 50 mg をピリジン 0.2 cc に溶解，無酢 0.5 cc を加え 1 日間放置後，氷水中に投じ析出した白色沈澱を水洗後，希エタノールより再結．白色無晶形物質，収量約 50 mg mp 68~70° (64° 湿潤)，FeCl₃ 液に呈色せず，マグネシウムと塩酸で赤変．C₁₅H₉O₄(OCH₃)₂(COCH₃)₂ 計算値 C 62.99, H 5.03, 実験値 C 63.24, H 5.16.

b) ジアゾメタンの大過剰を用いた場合：配糖体 A 1.0 g をメタノールに溶かし，FeCl₃ 液に呈色しなくなるまで大過剰のジアゾメタンのエーテル溶液を用いた後，溶媒留去，得た樹脂状残渣に 5% 硫酸含有 50% メタノール溶液 40 cc を加え，水浴上 2 時間加熱後メタノールを留去，これに水 30 cc を注加，冷後エーテルで振盪抽出，これに移行する部分 (粗 (VI)) を分離すると水溶液中に淡黄色針晶 (粗 (V)) を析出．粗 (V) 収量約 0.2 g, メタノール次いで 50% エタノールより再結を行い mp 145~146° の淡黄色針晶 (V) を得．エタノール溶液は FeCl₃ 液暗褐色，マグネシウムと塩酸で赤変，C₁₅H₁₀O₃(OCH₃)₃·H₂O 計算値 C 62.42, H 5.20, 実験値 C 62.39, H 5.04. アセタート：ピリジンと無酢を用い常法により処理後エタノールから再結 mp 185~186° の無色針晶を得，3-アセトオキシ-5,7,4'-トリメトキシフラボンの合成品 (mp 185~186⁰⁰) と混融して降下せず．粗 (VI) は 5% NaOH で洗滌 (洗滌液より少量の (V) を得) 後，水洗，芒硝乾燥後溶媒を留去，減圧エキシカトル中に放置し，50° 附近湿潤，60° 附近で不明瞭に融ける淡黄色樹脂状物質約 0.3 g を得．本品はアルカリに不溶，エタノール溶液は FeCl₃ 液に呈色せず，マグネシウム塩酸で赤変，メタノール溶液は亜鉛末と塩酸で赤変する．C₁₅H₉O₃(OCH₃)₃ 計算値 OCH₃ 28.19, 実験値 OCH₃ 27.50. アセタート；0.2 g をピリジン 0.5 cc に溶解，無酢 0.5 cc を加え一日放置後氷水中に投じ析出した沈澱をエーテルに溶解，希硫酸次いで水で洗い，芒硝脱水後溶媒を留去，淡黄色無晶形残渣を減圧乾燥した．mp 70° (不明瞭) エタノール溶液はマグネシウム塩酸で赤変．C₁₅H₉O₃(OCH₃)₃(COCH₃) 計算値 C 64.78, H 5.37. 実験値 C 65.02, H 5.37.

配糖体 A よりエンゲリチン (III) の分離 クロマト用硝子管 (径 3 cm) の外側に両端近くに水の導入管と導出管を有する大型硝子管 (リービッヒ冷却器の外管に類似) を取付け，導入管より温水を通じ内管を加温出来る如く装置する．次いで内管に富士炭末 25 g を充てんし (予め 70% エタノールで潤す)，外管には 45~50° の温水を通じ加温しつつ配糖体 A 10 g を 70% エタノール 500 cc に溶解したものを入管内に滴下し，下方より弱く吸引しつつ液を通過せしめる．次いで 70% エタノール 200 cc を通過せしめ，前後に得た無色の液より減圧下エタノールを留去，放冷すれば無色板状または鱗片状結晶 (VII) 析出．次いで内管にはそのままの状態アセトンを通過させ液が黄色に呈色しなくなるまで続ける．アセトン抽出液より溶媒留去，残渣 (収量約 1.5 g) は更に 70% エタノールに溶解，上記の方法を繰返す．(VII) の収量は 4.5 g 前後に達する．C₂₁H₂₂O₁₀·2H₂O (VII) 計算値 C 53.61, H 5.53, H₂O 7.65, 実験値 C 53.74, 53.77, H 5.60, 5.55, H₂O (130° 減圧乾燥減量) 7.59, 7.41. $[\alpha]_D^{25}$: -11.00 ± 1.00° (c=2.00, C₂H₅OH). アグリコンの定量：試料 0.2750 g (無水物)，→ アグリコン 0.1820 g (無水物) C₂₁H₂₂O₁₀ → C₁₅H₁₂O₆ 計算値 66.35, 実験値 66.21.

イソエンゲリチン (配糖体 B) (IX) 数回大量の熱エタノールに溶解後濃縮放冷し結晶を析出せしめ精製，無色針晶，mp 295~296° (290° 附近よりやや黒変)．C₂₁H₂₂O₁₀ 計算値 C 58.06, H 5.06, 実験値 C 57.92, 58.29, H 5.67, 5.06. $[\alpha]_D^{25}$: -81.24 ± 1.24° (c=0.80, C₂H₅OH) (大量より濃縮) 加水分解：(IX) 0.4 g を 5% 硫酸含有 50% エタノール 100 cc 中に浮游せしめ，5 時間水浴上に加熱すれば結晶溶消す．更に 1 時間加熱後，エタノールを留去放冷，析出した結晶を水より再結，mp 231~232°. $[\alpha]_D^{25}$: ± 0° (アセトン：水=1:1). (II) のラセミ体に性状一致，混融するも降下せず．C₁₅H₁₂O₆ 計算値 C 62.54, H 4.20, 実験値 C 62.72, H 4.39. 母液は炭酸バリウム中和後，常法精製，メチルペンターゼの反応顯著，PPC ブタノール：酢酸：水=4:1:2, Rf 0.40 (同時に行つた L-ラムノーゼ Rf 0.40)，オサゾン mp 183°，自製のラムノオサゾン mp 182° と混融，降下せず．アグリコンの定量：試料 0.2543 g → アグリコン 0.1673 g (無水物) C₂₁H₂₂O₁₀ → C₁₅H₁₂O₆ 計算値 66.35, 実験値 65.78. L-ラムノーゼの結合位置決定：(IX) 0.5 g を 20 cc のメタノールに浮游，大過剰のジアゾメタンを作用，FeCl₃ 液に呈色認めないまでに至り，溶媒留去，淡黄色樹脂状残渣を得．これに 5% 硫酸含有 50% メタノール 20 cc を加え，水浴上 2 時間煮沸後メタノールを留去し，水 30 cc を注加，冷後エーテル抽出，エーテル抽出液を希アルカリ，水で洗滌，芒硝脱水後溶媒を留去，減圧エキシカトル中に放置するに固化．収量約 0.15 g, 淡黄色無晶形物質 (X). 50° 附近湿潤，60° 附近で不明瞭に熔融，アルカリに不溶，エタノール溶液は FeCl₃ 液に呈色せず，マグネシウムと塩酸で赤変，メタノール溶液は亜鉛末と

塩酸で赤変, $C_{15}H_{10}O_4(OCH_3)_2$ 計算値 OCH_3 19.62, $C_{15}H_9O_3(OCH_3)_3$ 計算値 OCH_3 28.19, 実験値 OCH_3 25.61, 25.64.

脱水素物の PPC (VIII), (IX) のフェノール性水酸基の完全メチル化物の加水分解に依り得たアグリコン (VI) 50 mg, (X) 20 mg に夫々 1/3 量のパラジウム黒, 12.5 倍の桂皮酸を混和, 試験管中で 20 分間 145~150° に かきまぜ乍ら加熱, 冷後内容を粉碎, 3% NaOH 液で抽出, 抽出液をエーテル洗滌後 CO_2 を飽和, 析出した黄色沈澱を分離, 共にエタノール溶液は $FeCl_3$ 液に暗褐色, マグネシウムと塩酸で赤変. PPC: スポットは紫外線下螢光を發す. 両脱水素物の Rf 値は 3-オキシ-5,7,4'-トリメトキシフラボンと全く同様, ブタノール: 水: 酢酸=5:4:1 0.87, キシロール: 酢酸=1:3 0.85, キシロール: 酢酸=3:1 0.95 であつた.

紫外外部吸収スペクトル測定値*** 溶媒エタノール

	λ_{max}	λ_{min}
エンゲリチン (VIII)	292 m μ (log ϵ 4.27)	250 m μ (log ϵ 3.26)
イソエンゲリチン (IX)	296 m μ (log ϵ 4.21)	250 m μ (log ϵ 3.07)
3,5,7,4'-テトラオキシフラボン (合成)	292 m μ (log ϵ 4.14)	250 m μ (log ϵ 3.23)

鳥取大学医学部附属病院薬局

Summary

The analytical values of the glycoside A agree with that of a mixture of kaempferol monorhamnoside and 3,5,7,4'-tetrahydroxyflavanone monorhamnoside but the separation of these two substances by various solvents proved difficult. Methylation of glycoside A with diazomethane under mild conditions and hydrolysis of the product afforded 3,5-dihydroxy-7,4'-dimethoxyflavone (III) as yellow needles, m.p. 179~180°, and 3,5-dihydroxy-7,4'-dimethoxyflavanone (IV) as colorless needles, m.p. 189~190°. when a large excess of diazomethane was applied, hydrolysis of the product afforded 3-hydroxy-5,7,4'-trimethoxyflavone (V) as pale yellow needles, m.p. 145~146°, and 3-hydroxy-5,7,4'-trimethoxyflavanone (VI) as amorphous substance of m.p. 60° (indistinct). Therefore, the glycoside A is assumed to be a mixed crystals of kaempferol 3-L-rhamnoside (VII) and 3,5,7,4'-tetrahydroxyflavanone 3-L-rhamnoside (VIII). (VIII) can be isolated by adsorption of (VII) on carbon from 70% ethanolic solution of the glycoside A.

The hydrolysis of glycoside B (IX), $C_{21}H_{22}O_{10}$, afforded L-rhamnose and *rac.*-3,5,7,4'-tetrahydroxyflavanone, m.p. 231~232°. Application of an excess of diazomethane followed by hydrolysis results in the formation of 3-hydroxy-5,7,4'-trimethoxyflavanone as an amorphous substance of m.p. 60° (indistinct). Therefore, (IX), as (VIII), is assumed to be 3,5,7,4'-tetrahydroxyflavanone 3-L-rhamnoside.

Both (VIII) and (IX) give reactions common to flavonoids and their ultraviolet absorption spectra suggest them to be flavanone compounds (Fig. 1). They are probably stereoisomers. Both are new substances and were named engelitin (VIII) and isoengelitin (IX).

(Received July 6, 1955)

*** 測定は東京大学薬学科坂井進一郎氏に御願ひした. 仲介の勞をとられた京都薬科大学木本正七郎氏とに併せて謝意を表す.