agreed with the formula $C_{16}H_{12}O_5$, possessed one lactone ring and two methoxy groups, and the nature of the lactone ring was not that of ordinary coumarins. The same treatment of *Dicliptera japonica* Makino, *Hygrophila lancea* Miq., and *Acanthus mellis* L., all belonging to the same Acanthaceae family, failed to afford any compounds similar to justicin.

(Received August 26, 1955)

高橋三雄, 藤多哲朗: ダイコンソウ成分配糖体並びにその近縁植物成分の
ペーパークロマトグラフィー

Mitsuo Takahashi and Tetsuro Fujita: Studies on the Glucosides of
Geum japonicum and Related Plants.

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

著者等は新鮮なダイコンソウの根からペーパークロマトグラフィーを利用しオイゲノール, アラビノース及びグルコースを証明した。よつて実際に配糖体を分離すべく新鮮ダイコンソウ根 450 g を扱い, 配糖体を無色針状結晶に得た。その分析値は $C_{21}H_{30}O_{11}$, mp 145~147°, $[\alpha]_D^{20}$: -52.8° (c=4.7, 水) であつて歐洲産 *Geum urbanum* から得られた gein の文献値¹⁾と一致する。この結晶は 10% 硫酸で熱時加水分解すればオイゲノール臭を出し, その溶液はフェーリング液を還元する。またこの結晶はペーパークロマトグラフィーにより Rf 0.47 にフェノール配糖体の呈色を示し, 且つ加水分解液はアラビノース, グルコースと一致する Rf を示す (展開溶媒: ブタノール, 酢酸, 水 2:1:1)。そのエーテル抽出液は標準オイゲノールと同一の Rf 0.96 を示した (展開溶媒: 水飽和ブタノール)。

更にダイコンソウ近縁植物カラフトダイコンソウ *Geum aleppicum* var. *sachalinense*, ミヤマダイコンソウ *Parageum calthifolium* を原料としてそれ等の新鮮な根のエタノール抽出濃縮液を常法により酢酸鉛で処理した液並びにその加水分解液についてペーパークロマトグラフィーにより遊離の糖, 配糖体, 及び加水分解により得た糖を調べた。カラフトダイコンソウ, ダイコンソウから Rf 0.47 に同一のフェノール配糖体のスポットを得, 他にカラフトダイコンソウに Rf 0.75 の不明のフェノール配糖体と考えられるスポットを認め, 何れも加水分解により消失する。カラフトダイコンソウとダイコンソウの Rf 0.47 のスポットは別に得られた結晶 gein のスポットと一致し, 加水分解により消失し, アニリン燐酸によりペントースの特徴を示す紅色スポットとヘキソースの特徴を示す褐色スポットを生じ夫々アラビノース, グルコースに一致する。ミヤマダイコンソウからは遊離のペントース, ヘキソースよりなる 2 糖類を知り得た。

同じくキジムシロ *Potentilla fragarioides* var. *Sparengelliana*, ミツバツチグリ *P. Freyniana*, キンミズヒキ *Agrimonia eupatoria* について上と同様に糖及び配糖体を検索し, キンミズヒキから遊離のペントース, ヘキソースの存在を認め, 且つ Rf 0.66 にフェノール配糖体と考えられるスポットを認めた。ミツバツチグリからはペントース, ヘキソースよりなる 2 糖類の存在を認めた。

本研究に当り御指導を賜つた刈米達夫先生, 植物の採集に御助言下さつた島田玄彌先生, 上野 明氏, 並びに実験に協力された三木藤作氏, 元素分析を担当された岩田秀子氏に謝意を表する。

実験の部

ダイコンソウより gein の抽出 京都近郊牛尾山で採集した新鮮ダイコンソウ根 450 g を粗切, 直ちに沈降炭酸石灰を加え沸騰エタノール 1.5 L 中に投じ, 2 時間水浴上で加温抽出後熱時濾過, 更に今一度ダイコンソ

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

1) H. Hérissé, J. Cheymol: Compt. rend. 180, 384(1925).

ウ根を細切し前回と同様抽出。抽出液を合わせ低温減圧濃縮、濃縮シロップに水を加え不溶分を除去、この水溶液を酢酸鉛液で処理し過剰の鉛を重曹水で除き殆んど中性となつた滷液を低温濃縮、褐色のシロップを得。このシロップを酢酸エチル 300 cc で 3 回約 1 時間ずつ水浴上で抽出。抽出液を合し減圧濃縮、残留シロップをエーテルでオイゲノール臭のなくなるまで洗い熱時メタノール 40 cc に溶解、滷液を減圧濃縮後残留シロップをメタノール、エーテル等量混液にて処理して盤状結晶 50 mg を得。収量 0.01%, mp 145~147° (結晶水 1 分子含有), 無水物, mp 183°. $[\alpha]_D^{20}$: -52.8° ($c=4.7$, 水). $C_{21}H_{30}O_{11}$ 計算値 C 55.01, H 6.60, 実験値 C 54.63, H 7.17. 上述の酢酸エチル抽出濃縮液のエーテル洗液のエーテルを留去した残留物は微量であるが、強いオイゲノール臭を有し、このエタノール性溶液は過クロール鉄により青色を呈し、次亜臭素酸ソーダにより黄色から深青色となる。

ダイコンソウ近縁植物の糖及びフェノール配糖体の検索 キジムシロ 150 g, ミツバツチグサ 100 g, キンミズヒキ 50 g, ミヤマダイコンソウ (白山産) 50 g 及びカラフトダイコンソウ (南アルプス北沢峠産) 60 g 等の新鮮な根をフェノール配糖体抽出の常法に従い酢酸鉛液を使用して処理、減圧低温濃縮、濃縮液とその加水分解物につきそれぞれペーパークロマトグラフィーで糖と配糖体を検索した (展開溶媒: ブタノール・酢酸・水 2:1:1)。糖の検出には 2N アニリン・ブタノール液と 2N 磷酸ブタノール液の 1:2 の混液を使用。フェノール配糖体の検出には硝酸第二水銀液を使用。

京都大学医学部薬学科

Summary

Gein was detected from *Geum japonicum*. Phenolic glycosides and sugars in allied plants, *Geum aleppicum* var. *sachalinense*, *Pavageum calthifolium*, *Potentilla fragarioides* var. *Sparengelliana*, *P. Freyniana*, and *Agrimonia Eupatria* were detected by paper chromatography.

(Received September 10, 1955)

故 浅野三千三, 荒田義雄, 松井勝彦: ブチルクエン酸及びテトラデチルクエン酸の合成

(Late) Mitizo Asano, Yoshio Arata, and Katsuhiko Matsui: Syntheses of Butylcitric Acid and Tetradecylcitric Acid.

(Pharmaceutical Faculty, Kanazawa University*)

Thoms, Vogelsang¹⁾ は真菌類エブリコ *Fomes officinalis* の成分アガリチン酸に対して (VIII) を, また浅野 (三), 太田²⁾ は地衣キウメノキゴケ *Parmelia caperata* の成分カベラート酸に対して (VII) のモノメチルエステルをそれぞれ推定しているが, 両者の構造は未だ合成によつて説明されていない。

著者等はこれ等アルキルクエン酸を合成して天然品とその性状を対比しようとした。

Wisliceunus, Arnold³⁾ はナトリウムの存在下酪酸エチルと蓆酸エチルの混液を加温して diethyl oxalylbutyrate を得ているが, この方法に準拠して著者等はカブロン酸エチルと蓆酸エチルから bp₂₁ 151~154° の無色液体及び mp 180~182.5° の赤色の針晶を得た。前者はそのエタノール溶液が FeCl₃ 液で深紅色を呈し, また炭酸アルカリ液に不溶, 苛性アルカリ液に可溶である事から diethyl oxalylcaproate (I) と考えて間違いない。後者はそのエタノール溶液が FeCl₃ 液で暗紫褐色を呈し, 分析の結果は C₁₄H₂₀O₄ に相当した。本物質は既に Fichter⁴⁾ が同様の反応を行つて得ている 3,6-dihydroxy-2,5-dibutyl-1,4-benzoquinone と合致する。然し本法では目的物 (I) の収率が極めて悪い。Wisliceunus³⁾ はオキザリール脂肪酸エステル類の合成には, 金属ナトリウムを使用する場合よりはエタノールを含まないナトリウムエチラートの存在下で脂肪酸エステルに蓆酸

* Tsuchitoriba-naga-machi, Kanazawa.

2) 浅野, 太田: 本誌 54, 145 (1934).

4) Fichter: Ibid. 361, 379.

1) H. Thoms, T. Vogelsang: Ann. 357, 145.

3) Wisliceunus, Arnold: Ann. 246, 337.