水を加え汙液を 5% 鉛糖水で処理, 生ずる沈澱を除き汙液を脱鉛し減圧下濃縮, 黄色結晶析出, これを MeOH より再結晶, 共に Fp 184~185°, 両者を混融, 降下なし. PPC (同一溶媒, 21°, 15.5 stdn., 東洋汙紙 Nr. 52) Rf 共に 0.62 (Rutin 0.62), 呈色 (ultraviolette Licht) 暗褐色, $\text{FeCl}_3 \rightarrow$ 帯緑褐色, Rutin Fp 135° と混融, 降下なし.

(b) 加水分解: 各配糖体を 5% H_2SO_4 で水浴上 1 時間煮沸し生ずる黄色 Genin を MeOH より再結晶, 黄色小針晶, Fp 303~305°, その Acetat は無色針晶, Fp 193~195° で Qvercetin Fp 306°, Qvercetin-pentacetat Fp 195~196° と混融, 降下しない. 糖液は常法によりシロップとし PPC (Phenol: H_2O = 3:1, 21°, 22 stdn., 東洋汙紙 Nr. 52) Rf. 0.61, 0.37 (Glukose 0.37, Rhamnose 0.61) 呈色 (試薬: 前記) 共に黄褐色, また Osazon を作り Aceton 不溶部と可溶部に分け, 夫々希 MeOH より再結晶, 不溶部は黄色針晶, Fp 207°, 可溶部は黄色針晶, Fp 175° でそれぞれ Glukosazon Fp 206°, Rhamnosazon Fp 179° と混融, 降下なし.

富山大学薬学部

U.D.C. 547.972:582.736

中沖太七郎, 森田直賢: 薬用資源の研究 (第6報)

あずき, やぶつるあずき及びくずの葉の成分に就いて

Tashichiro Nakaoki and Naokata Morita: Studies on Medicinal Resources. VI.

Components of the Leaves of *Phaseolus angularis* Wight, *Phaseolus*

trilobatus Schreb., and *Pueraria Thunbergiana* Benth..

(Faculty of Pharmacy, University of Toyama)

An identical glycoside was obtained in respective yields of 1.5%, 0.6%, and 0.35 % from the leaves of *Phaseolus angularis* Wight, *Ph. trilobatus* Schreb., and *Pueraria Thunbergiana* Benth., as pale yellow, microneedles, m.p. 188~189° (decomp.). Its decomposition with 5% sulfuric acid afforded 1 mole of kaempferol, 2 moles of L-rhamnose, and 1 mole of D-galactose, and hydrolysis with 1% sulfuric acid gave 1 mole each of kaempferol-7-rhamnoside, L-rhamnose, and D-galactose. Decomposition with 10% barium hydroxide afforded colorless needles, m.p. 191~192°, which was found to be L-rhamnosido-D-galactose (probably robinobiose) bonded at 3-position. From the foregoing facts, this glycoside is known to be kaempferol-3-robinobio-7-rhamnoside and was found to be identical with robinin extracted from the flower of *Robinia pseudacacia* L. Kaempferol-3-rhamnoside is not present in the leaves of *Pueraria Thunbergiana*.

(Received December 12, 1955)

著者らはさきに 500 有余種の植物の葉についてペーパークロマトグラフィーによる Flavonoid の検索を行い, あずき, やぶつるあずき及びくずの各葉より Rf の一致する Flavonoid を見出し研究の結果各葉よりそれぞれ淡黄色細針晶を得た (収量; あずき 1.5%, やぶつるあずき 0.6%, くず 0.35%). 三者それぞれ混融するに融点の降下はなく同一物質である. 本品の希酸分解液は Fehling 液を著しく還元し, $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{O}_{19} \cdot 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ に一致する. 本品を 5% H_2SO_4 で加水分解するに Kaempferol 1 mol と Zucker 3 mol とに分解する. Zucker は PPC により二種類の存在を示したので個々の糖の分離を試み無色プリズム晶及び無色粒状または柱状, Fp 92~93° を得た. 前者は D-galaktose にまた後者は L-Rhamnose に一致する. 但し Zucker は 3 mol であるから, これ等二種の Zucker は Trisaccharid としてか, または Monosaccharid と Disaccharid の形として二個所に結合していると見なすべきである. 文献記載の Robinin¹⁾は Kaempferol-7-rhamno-3-galaktorhamnosid であるが, 本品の性状等と比較するに極めて酷似しているところより, はりえんじゅ *Robinia pseudacacia* L. の花

1) E. Schmidt: Arch. 242, 210(1904); G. Perkin: J. Chem. Soc. 81, 473(1902); N. Waliaschko: Arch. 242, 383(1904); C. Charaux: Bull. soc. chim. biol. 8, 915(1926); E. Sando: J. Biol. Chem. 94, 675(1931).

より Robinin²⁾ を抽出し混融の結果降下なく、よつて本配糖体は Robinin なることを確証した。Robinin の構造に関し Zemplén³⁾ らは *Rhamnus utilis* L. の種子より得られる Enzym による分解で Kaempferol-7-rhamnosid と Robinobiose すなわち 1-Rhamnosid-*d*-galaktose を得たと称するも Robinobiose に関する記載は十分ではない。依つて著者らはこれを追試し Robinin を Emulsin で分解せんとするも上記物質は得られず、更に 1% H_2SO_4 で部分的加水分解を試みたが Disaccharid は得られず Genin として黄色針状品を得た。本品は $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に一致し、分解後の Zucker は PPC Rf 0.46, 0.61 を示す。この Genin を更に希 H_2SO_4 で分解すれば Kaempferol, Rhamnose 各 1 mol を与える。これを Lespedin⁴⁾ (Kaempferol-3,7-bisrhamnosid) より得た Kaempferol-7-rhamnosid と混融するに降下なく従つて部分的加水分解によつて得られる物質は Kaempferol-7-rhamnosid なることを確認した。次に 10% $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 分解を試み、無色針状品を得た。本品は甘味を有しないが Fehling 液を熱時還元する。これを H_2SO_4 で分解すれば Galaktose 及び Rhamnose 各 1 mol を得る。本品は Disaccharid で Rhamnosid-galaktose であり、文献記載の Robinobiose であろう。さきにくず葉より得られた Kaempferol-3-rhamnosid⁵⁾ は Robinin に外ならず Afzelin⁶⁾ (Kaempferol-3-rhamnosid) とは別個のものであることが明らかとなつた。

すなわち Zemplén³⁾ らは Enzym の分解により Kaempferol-7-rhamnosid, Robinobiose (1-Rhamnosid-*d*-galaktose) を各 1 mol 得たのに対し、著者らは Emulsin 分解では上記物質を得ず、ために 1% H_2SO_4 での部分的加水分解により Kaempferol-7-rhamnosid を、また 10% Baryt 分解により Disaccharid を結晶体として分離し得た。但し Disaccharid に関しては更に研究の結果その詳細を報告せんとする。

本研究費の一部は昭和 29 年度文部省科学研究費を充当した。また終始便宜を戴いた横田学部長、貴重な資料を御恵与下さつた鳥取大学医学部附属病院富永敏夫氏、材料採集に協力された県業務課高野嘉一氏、学生落合信雄君、分析を担当された石黒寿子嬢に併せて感謝の意を表する。

実 験 の 部

配糖体 (Robinin) の抽出 あずき、やぶつるあずき及びくずの各乾燥葉を 80% MeOH で 2 回温浸、浸出液を留去し残渣に水を加え一旦煮沸し温時濾過、濾液を 1 夜放置、粗結晶析出。熱湯で反覆再結晶、淡黄色微細針状品, Zp 188~189°, 50% MeOH よりは Zp 192°, 95% MeOH よりは Zp 244~245°, PPC (BuOH: HOAc: H_2O = 4:1:2, 12°, 18 stdn., 東洋濾紙 Nr. 52) Rf 0.49, 呈色 (ultraviolette Licht) 暗褐色。 $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$: -122.48° (pyridin: EtOH = 1:1)。 $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{O}_{19} \cdot 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 計算値 C 45.25, H 6.28, 結晶水 15.42, 実験値 C 45.17, H 6.572, 結晶水 15.03, 本配糖体と Robinin Fp 189~190° (Zp) と混融, 降下なし。

配糖体 (Robinin) の加水分解 (a) 5% H_2SO_4 分解: 水浴上煮沸分解するに 36.67% の Aglykon を生ず。MeOH より再結晶, 黄色小針状品, Fp 275°。常法により Acetyl 化するに Acetat は絹糸状品, Fp 180° (110~115° で一度融ける) で、これらを Kaempferol Fp 274~275°, Kaempferol-tetraacetat Fp 181° とそれぞれ混融共に降下なし。糖液はシロップ状としその一部を PPC (75% Phenol, 25°, 19 stdn., 東洋濾紙 Nr. 50) Rf 0.46, 0.61 を示す。残部で Phenylsazon 生成するも分離困難。依つてシロップ状の糖を無水 MeOH に溶かしこれに無水 Äther を少量ずつ加え濁濁の状態で 1 昼夜放置。無色ブリズム品 (糖 I) Fp 150° がまず析出、母液より無色粒状または柱状品 (糖 II) Fp 92~93° が析出。PPC (75% PhOH, 25°, 19 stdn., 東洋濾紙 Nr. 50) Rf 糖 I 0.46 (*D*-Galaktose 0.46), 糖 II 0.61 (*L*-Rhamnose 0.61), (BuOH: HOAc: H_2O = 4:1:2, 11°, 16 stdn.) Rf 糖 I 0.22 (*D*-Galaktose 0.22), 糖 II 0.42 (*L*-Rhamnose 0.42), 呈色 (0.1 *N* Anilin, 0.1 *N* Phthalsäure の水飽和 BuOH の等量混液) は共に黄褐色, 糖 I の Phenylsazon は黄色針状品, Fp 191°, これを *D*-Galaktosazon Fp 190~192° と混融降下なく, 糖 II Fp 92~93° と *L*-Rhamnose Fp 94° と, 糖 II の Phenylsazon 黄色針状品, Fp 179° と *L*-Rhamnosazon Fp 181° とそれぞれ混融共に降下しない。

(b) 1% H_2SO_4 部分的加水分解: 配糖体 5 g に 1% H_2SO_4 100 cc 加え沸騰水浴上で煮沸, 15 分で全溶, 更に 20 分煮沸の後冷却。黄色ゼリー状物質を析出、濾取、水洗、乾燥後 MeOH より再結晶, 黄色針状品, Fp 236~237° (190° で一度溶ける), PPC (I と同様), 呈色 (前述) 黄褐色, Rf. 0.78 (Kaempferol 0.85)。 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 計算値 C 54.06, H 5.14, 結晶水 7.69, 実験値 C 53.78, H 5.057, 結晶水 6.86。本品を Kaempferol-7-rhamnosid Fp 235~236° と混融降下なし。糖部は PPC (75% PhOH, 25°, 15.5 Std., 東洋濾紙 Nr.

2) Zwenger, Dronke: Ann. **1**, 263(1861).

3) G. Zemplén, A. Gerecs: Ber. **68**, 2054(1935); G. Zemplén, Bognár: Ibid. **74**, 1783(1941).

4) 服部, 長谷川: 帝国学士院紀事 **16**, 9(1940); 長谷川: Acta Phytochim. **11**, 299(1940).

5) 大平: 農化 **9**, 337(1933).

6) King, Acheson: J. Chem. Soc. **1950**, 168; 富永, 仲田: 本誌 **76**, 54(1956).

52) Rf 0.46, 0.61, 呈色 II (a) と同様で Rhamnose, Galaktose に一致する.

(c) 10% Ba(OH)₂ 分解, 二糖体 (Robinobiose) の分離: 配糖体 5g をとり 10% Ba(OH)₂ 100 cc と水素気流下沸騰水浴上 4 時間分解, 冷後析出物を除き母液に CO₂ を通じ更に 5% H₂SO₄ ををコンゴ-紙青変するまで加え生じた沈澱を除去, 母液に沈澱の生ぜざるまで鉛糖液を加え析出物を去り母液を脱鉛, 減圧下シロップ状とする. これに少量の MeOH を加うるに粒状の不溶物を残す. これを MeOH より再結晶, 無色針晶, Fp 191~192°, 本品は FeCl₃→(-), これを 5% H₂SO₄ で分解, 常法により PPC するに (BuOH:HOAc:H₂O=4:1:2, 25°, 16 Stdn.) Rf 0.22, 0.42 (糖 I 0.22, 糖 II 0.42) また (75% PhOH, 25°, 19 Stdn.) Rf 0.46, 0.61 (糖 I 0.46, 糖 II 0.61) 呈色は II (a) と同様である.

富山大学薬学部

U.D.C. 547.582.4:542.941.7

斎藤清一：U-Co-B 触媒* によるニトリル類の還元

Seiiti Saito: Reduction of Nitriles by U-Co-B Catalyst.

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

High-pressure, catalytic reduction of saturated nitriles and cycloalkenylacetonitriles were carried out with U-Co-B catalyst, prepared from zinc powder and cobalt chloride in accordance with the preparative method for U-Ni-B. It was thereby learned that U-Co-B has approximately the same catalytic ability as that of Raney cobalt but can be prepared much easily and at cheaper cost.

(Received December 16, 1955)

従来ニトリルの高圧接触還元により対応するアミンを得ようとする場合の触媒としては、ラーネーニッケルが繁用されていたが、近時ラーネーコバルトも用いられるようになった。それはラーネーコバルトがラーネーニッケルに比較して C-C 間の二重結合に対しては活性の鈍い触媒であるが、ニトリルに対しては逆に鋭敏であつて、副生する二級アミンの生成量も少なく、従つて収量もニッケルを上回るからである。またこのラーネーコバルトの特性から当然二重結合を残してニトリルのみを還元するという部分還元の可能性が生じてくるのであるが、実際 Schnider¹⁾ は β -cyclohexen-1-ylethylamine を cyclohexen-1-ylacetonitrile のラーネーコバルト触媒による高圧部分還元で好収量で得ている。もちろんこの場合ラーネーニッケルでは二重結合も飽和されてしまうことを並び報じている。

著者は合成上の原料として必要であつた β -(cyclopenten-1-yl)ethylamine を Schnider の方法に準じて対応するニトリルより得ようとしたが、ラーネーコバルトが入手できなかつた。ところが漆原²⁾ は亜鉛末と塩化ニッケルよりラーネーニッケルと同様の性能を有する触媒を作り、U-Ni-B として廉価でかつ調製法の簡便な点より注目を集めた。この U-Ni-B がラーネーニッケルと同様の性能を有しているならば、塩化ニッケルの代りに塩化コバルトを用いるとラーネーコバルトと同様の性質の触媒が得られるのではないかと考えられる。そこで U-Ni-B の調製法に従つて U-Co-B とも称すべき触媒を作り、飽和ニトリル類の還元 (Table I) 及び不飽和ニトリル類の部分還元 (Table II) を試みた。

Table I の飽和ニトリル類の場合 U-Co-B を用いると、文献に記載されているラーネーニッケル使用の収量を上回り、ラーネーコバルトとほぼ同様の好収量を与える。ただアンモニア飽和のエタノールでは全く活性を失うという欠点を有している。また Table II の不飽和ニトリル類の部分還元においても対照として行つたラーネーコバルトと全く同様の性能を示している。しかし U-Co-B, ラーネーコバルトのいずれを使用しても (V) のビクラー트가 LiAlH₄ 還元よりのビクラーとほぼ同様の融点を示し、二重結合はほぼ完全に残されていると思われるの

* 漆原ニッケル (U-Ni-B) に準じて作られた本触媒を U-Co-B とする。

** Motofuji-cho, Bunkyo-ku, Tokyo.

1) O. Schnider, J. Hellerbach: *Helv. Chim. Acta* **33**, 1437(1950).

2) Y. Urushibara, S. Nishimura: *Bull. Chem. Soc. Japan* **21**, 480(1954).