U. D. C. 547.972.3 : 582.998

9. 森田直賢： せんじゅぎくの花片及び葉の Flavonoid に就いて*

Naokata Morita : Flavonoids of the Flowers and the Leaves of *Tagetes erecta* L.

(Pharmaceutical Faculty, University of Toyama**)

Quercetagetin had been isolated as the flavonoid from the flowers of *Tagetes erecta* L. (Compositae) and its glycoside was obtained this time, designated as tagetiin. It was obtained in 0.1% yield as yellow needles, m.p. 203° (decomp.), $[\alpha]_D^{10}$: -109.64°, $C_{21}H_{20}O_{13} \cdot 3H_2O$. Hydrolysis of tagetiin affords 1 mole of quercetagetin and 1 mole of glucose. The aglycone obtained by the hydrolysis of completely methylated tagetiin comes as almost colorless needles, m.p. 220°, corresponding to quercetagetin-pentamethyl ether, but not identical with 3,6,7,3',4'-pentamethyl ether m.p. 158~159°. It is assumed that the glucose is bonded at the 3-position. Some pale yellow needles, m.p. 180~181°, were obtained in 0.7% yield from its leaves. The hydrolysis of this substance afforded 1 mole of kaempferol and 2 moles of rhamnose and was identified as kaempferitrin (lespedin or kaempferol-3,7-dirhamnoside).

(Received October 29, 1956)

せんじゅぎく *Tagetes erecta* L. 及びこうおうそう *Tagetes patula* L. は菊科所属の1年草で広く観賞用として栽植される。これらの花の Flavonoid の研究に関しては Latour, Magnier¹⁾, Mahal²⁾ により行われ、黄色針状結晶を分離し、Quercetagetin³⁾ と命名され、その構造は Baker, Nodzu, Robinson ら⁴⁾ の合成的研究によつて決定された。さきに Desmethylchrysosplenetin⁵⁾ との同定上 Quercetagetin をせんじゅぎくの花片より抽出したが、今回その配糖体を抽出分離する事に成功した。またこれと同時に葉の Flavonoid の検索を行い、Kaempferitrin (Lespedin, Kaempferol-3,7-dirhamnosid) を得た。

新鮮な花片をメタノール抽出し、その蒸留残渣を酢酸鉛法で処理し沈殿部より黄色針状結晶 Fp 203° を 0.1% 収量で得た。本品は $FeCl_3 \rightarrow$ 緑褐色、Flavon 反応陽性、希酸分解液は Fehling Lös. を還元する。PPC Rf 0.22, $[\alpha]_D^{10} = -109.64^\circ$, 分子式は $C_{21}H_{20}O_{13} \cdot 3H_2O$ に一致する。また本配糖体を Acetyl 化するに無色針晶 Fp 226~227° を得る。

本配糖体を加水分解するに 63.16%量の黄褐色の Aglykon を得る。メタノールより再結晶すれば黄色微細針状晶 Fp 317~318°, $FeCl_3 \rightarrow$ 緑褐色、Flavon 反応は前記と同一である。希アルカリに黄色に溶解するが次第にオリーブ緑色を呈し遂には褐変する。PPC Rf 0.39, 分子式は $C_{15}H_{10}O_8 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ に一致する。その Acetyl 化物は無色針晶 Fp 210~211° で文献記載の Quercetagetin に一致する。糖は PPC また Osazon の生成により Glukose なることを確認した。従つて次の加水分解式が成立する。

以上より本配糖体は Quercetagetin monoglukosid である。これは未だ文献に現われていない新物質であり、Tagetiin と命名する。

Tagetiin の完全 Methylat は結晶化困難であつたので直ちに加水分解を行い、Aglykon をメタノールより再結晶するに殆んど無色微細針晶 Fp 220° を得る。本品は $FeCl_3 \rightarrow \ominus$, $-OCH_3$ は 5 個に相当し $C_{15}H_9O_8(OCH_3)_5$ に一致する。Quercetagetin-pentamethylat に Quercetagetin-3,6,7,3',4'-pentamethylat Fp 158~159°⁴⁾ がある。これを前記の Pentamethylat Fp 220° と比較するに同一物ではない。従つて Glukose の結合位置は 5 位ではなく恐らく 3 位であろうと思われる。

せんじゅぎくの葉の Flavonoid に関する報文はない。これを花の成分と比較対照する上から検討を行つた。すなわち新鮮葉をメタノール抽出しその蒸留残渣を前記同様処理し 0.7%の収量で淡黄色針状晶 Fp 180~181° を

* 第3回日本薬学会北陸支部例会で発表。

** 5 Okuda, Toyama.

1) Latour, Magnier : Bull. Chem. Soc. France (2) **28**, 337 (1877).2) H. S. Mahal : J. Ind. C. S. **15**, 87 (1938).3) A. G. Perkin : Proc. Chem. Soc. London **18**, 75 (1902); A. G. Perkin : J. Chem. Soc. **103**, 209 (1913)4) W. Baker, R. Nodzu, R. Robinson : J. C. S. **1929**, 86. 5) 中沖, 森田 : 本誌 **76**, 321 (1956).

得た。FeCl₃→暗褐色，PPC Rf 0.375，Flavon 反応陽性，分子式は C₂₇H₃₀O₁₄・4H₂O に一致する。希酸分解液は Fehling Lös を顕著に還元する。

本配糖体を加水分解するに 48.48% の黄色 Aglykon を得る。メタノールより再結晶するに黄色微細針晶 Fp 273°，FeCl₃→紫褐色，その Acetat は無色針晶 Fp 181~182°，これを Kaempferol-tetracetat と混融するに降下なく，従つて Aglykon は Kaempferol である。糖は PPC 及び Osazon の生成より Rhamnose なることを確認した。以上の結果より本配糖体は Kaempferol dirhamnosid で，みやこぐさ *Lotus corniculatus* L. var. *japonicus* Regel. より得た Kaempferitrin⁹⁾ Fp 181~182° と混融するに降下はみられず，従つて葉より得た配糖体は Kaempferitrin (Lespedin, Kaempferol-3,7-dirhamnosid) である。

本研究に当り終始御熱心なる御指導と御鞭撻を賜つた 恩師中沖太七郎博士に篤く感謝の意を表する。なお元素分析を担当された石黒寿子嬢に謝意を表する。

実 験 の 部

せんじゅぎく花の配糖体 (Tagetiin) a) 抽出及び性状： 7 月下旬~8 月中旬に採集した新鮮な花片をメタノールで 2~3 回抽出し抽出液を留去し，残渣に水を加え水浴上で煮沸し温時濾過，橙赤色の濾液に 5% 鉛液を加うるに美しい橙赤色の沈澱を生ず。これを吸引濾取し水洗乾燥，粉末としてメタノール中で脱鉛，メタノール液は暗赤色を呈す。メタノールを留去するに濃赤色粘稠なる残渣を得。これに水 150~200 cc を加え水浴上軽く温めて不溶物を濾過，濾液に冷時酢酸エチルまたはエーテルを飽和し，密栓して 7~10 日間氷室中に放置すれば黄色結晶を徐々に析出。これを濾取しアセトンより再結晶，黄色針状晶 Fp 203° (Zp)，FeCl₃ (Alkohol)→緑褐色，Mg+HCl→橙赤色→橙褐色^{一夜放置}濃橙赤色，Zn+HCl→橙赤色^直淡紫紅色，PPC (BuOH : HOAc : H₂O = 4 : 1 : 2, 15 Stdn, 27°) Rf 0.22，呈色 (U.V.I.)→暗褐色， $[\alpha]_D^{20} = -109.64^\circ$ (MeOH 9+Pyridin 1, C=0.228)，分析値 C₂₁H₂₀O₁₃・3H₂O 計算値 C 47.19, H 4.87, 結晶水 10.11, 実験値 C 47.18, H 5.356, 結晶水 10.30。

b) Tagetiin の加水分解 (Quercetagetin の生成)： Tagetiin を 5% H₂SO₄ で直火上約 3 時間煮沸すると黄褐色の Aglykon を得。これをメタノール及びアセトンより再結晶，黄色微細針晶 Fp 317~318°，FeCl₃ (Alkohol)→緑褐色，Mg+HCl, Zn+HCl 反応は前記と同一，希アルカリ (3% Na₂CO₃ 液) に純黄色に溶解し次第に酸化されてオリブ緑色となり，一夜放置するに褐色→暗褐色に変化する。酢酸鉛液では橙赤色の沈澱を生ず。PPC (前述溶媒，他も同一) Rf 0.39，呈色 (1% AlCl₃ Alkohol Lös.) は黄色，分析値 C₁₅H₁₀O₈・½H₂O，計算値 C 55.04, H 3.36, 結晶水 2.75, 実験値 C 55.00, H 3.615, 結晶水 3.14，常法により Acetyl 化 (硫酸法) しメタノールより再結晶，無色針晶 Fp 210~211°，分析値 C₁₅H₁₀O₈(CH₃CO)₆・½H₂O，計算値 C 55.95, H 4.08, 結晶水 1.55, 実験値 C 55.87, H 4.473, 結晶水 2.16。本品を Quercetagetin-hexacetat Fp 209~210° と混融，降下なし。糖液は BaCO₃ 中和しシロップ状とし PPC (PhOH : H₂O = 3 : 1, 18 Stdn, 21°) Rf Glukose と共に 0.375; (BuOH : HOAc : H₂O = 4 : 1 : 2, 15.5 Stdn, 21°) Rf Glukose と共に 0.295，呈色 (Anilin, Phthalsäure の BuOH Lös.) は黄褐色，また Osazon を生成するに黄色結晶を得る。これを希 MeOH より再結晶，黄色針晶 Fp 203°，Glukosazon Fp 206° と混融降下なし。

c) Tagetiin の完全メチル化： Tagetiin を 0.3 g とり，これをメタノールに懸垂し氷冷しつつ CH₂N₂ のエーテル液を作用させるにバラ紅色を呈し反応。一夜放置しエーテル，メタノールを留去するに橙黄色粘稠残渣を得。これをアセトン，メタノールを用い再結晶せんとするも結晶化せず。FeCl₃→⊖，依つて 10% H₂SO₄ で水浴上 1 時間半煮沸するに Aglykon を析出する。濾取，水洗乾燥後メタノールより再結晶，ほとんど無色微細針晶 Fp 220°，FeCl₃→⊖，分析値 C₁₅H₅O₃(OCH₃)₅，計算値 C 61.85, H 5.15, OCH₃ 39.94, 実験値 C 61.20, H 4.907, OCH₃ 38.53。

せんじゅぎくの葉の配糖体 (Kaempferitrin) a) 抽出及び性状： 新鮮葉をメタノールで 2 回抽出，メタノールの蒸留残渣に水を加え水浴上で煮沸，濾液に 5% 鉛液を加え生ずる沈澱を除き，濾液を脱鉛し減圧下に濃縮すれば黄色結晶が徐々に析出，これを熱湯より再結晶，淡黄色針晶 Fp 180~181°，Mg+HCl→橙赤色，PPC (BuOH : HOAc : H₂O = 4 : 1 : 2, 15 Stdn, 19°) Rf Kaempferitrin と共に 0.735，呈色 (U.V.I.)→暗褐色，分析値 C₂₇H₃₀O₁₄・4H₂O，計算値 C 49.77, H 5.99, 結晶水 11.10, 実験値 C 49.61, H 6.178, 結晶水 12.30。本品を Kaempferitrin Fp 183° と混融，降下なし。

b) 加水分解 (Kaempferol の生成)： 5% H₂SO₄ で水浴上 1 時間煮沸し生ずる黄色 Aglykon を濾取し，これを MeOH より再結晶，黄色針晶 Fp 273°，FeCl₃ (Alkohol)→紫褐色，PPC (前記同様) Rf Kaempferol と共に 0.845，呈色 (前記)→黄色，分析値 C₁₅H₁₀O₆・H₂O，計算値 C 59.21, H 3.95, 結晶水 5.92, 実験値 C 59.16, H 4.074, 結晶水 6.18，Aglykon の定量 C₂₇H₃₀O₁₄→C₁₅H₁₀O₆，計算値 49.48, 実験値 48.48。Aglykon を常法により Acetyl 化 (硫酸法) しメタノールより再結晶，無色針晶 Fp 181~182° (110~115° で一度溶ける性質がある)。分析値 C₁₅H₆O₆(CH₃CO)₄，計算値 C 60.79, H 3.96, 実験値 C 60.56, H 4.071，Kaempferol-tetracetat

Fp 182° と混融，降下なし．糖液は常法によりシロップ状とし PPC (PhOH : H₂O = 3 : 1, 18 Stdn 21°) Rf Rhamnose と共に 0.615, 呈色 (前記) → 黄褐色, Osazon を生成し希メタノールより再結晶, 黄色針晶 Fp 176° で Rhamnosazon Fp 179° と混融, 降下なし.

富山大学薬学部

U. D. C. 546.623.131 : 545.3

10. 田部日出雄：アルミニウム化合物の研究 (第4報*)

沪紙電気泳動による塩基性塩化アルミニウム溶液の組成の検討

Hideo Tanabe : Studies on Aluminum Compounds. IV. Studies of the Composition of Basic Aluminum Chloride Solutions by Paper Electrophoresis.

(Research Laboratory, Takeda Pharmaceutical Industries, Ltd.**)

It had been shown earlier that hydroxoaluminum ions are present in various ratios in the solution of basic aluminum chloride ($Al_{2+n}(OH)_{3n}Cl_6$) and, in order to confirm this point, paper electrophoresis was carried out and following facts were observed.

1) Electrophoresis carried out with buffer solutions of pH 3~7 indicated that ion migrates better in a solution with larger n at above pH 5, and *vice versa* in a solution below pH 5.

2) Electrophoresis of the solution with n above 4 is not affected in migration velocity if carried out for a long period at above pH 5 but the solution with $n=1$ becomes harder to migrate. This fact indicates the presence of aluminum ion with higher basicity in the solution with n above 4, as described in Part II of this series.

3) The migration value of the ion is affected by endosmosis by the electrolyte present.

4) The migration band is elongated but more closely collected in the peak portion. This indicates that various basic aluminum ions are present in equilibrium.

5) Migration distance is affected by temperature and solutions of different basicity show the same tendency.

(Received October 31, 1956)

塩基性塩化アルミニウム溶液の製法は既述¹⁾したように3種類あるが、今後の報告では繁雑さを除くためにここに改めてその製法を略記し、それぞれの製法をA, B, Cの記号で表わすことにした。またこれ等の方法によつて得られた溶液の一般組成式を便宜上 $Al_{2+n}(OH)_{3n}Cl_6$ で示し、basicity を $n/(2+n)$ で表現するかわりに単に n で示すことにした。

A: $Al : HCl = 1 : 3$ の比率よりも多量の金属アルミニウムと塩酸とを直火で加熱反応せしめる。この反応では一応 $AlCl_3$ を生じ、さらに多量の金属アルミニウムが反応するから、反応式は次のように表わされる。

B: $Al(OH)_3 : HCl = 1 : 3$ の比率よりも多量の水酸化アルミニウムを塩酸と加熱または加熱せずして反応させる。

C: 濃厚な塩化アルミニウム水溶液にアルカリを当量以下加えて、生成する水酸化物を溶解せしめる。

以上の反応において高塩基度の溶液はA法によつてのみ完全に生成する。さて塩基度 n , 温度および時間の経

* 第3報: 本誌 75, 954 (1955).

** Juso-nishino-cho, Higashiyodogawa-ku, Osaka.

1) 第2報: 田部: 本誌 74, 866 (1954).