UDC 547.91:582.628

110. 中沖太七郎, 森田直賢: 薬用資源の研究 (第 10 報*)

てうちぐるみの成分について

Tashichiro Nakaoki and Naokata Morita: Studies on the Medicinal Resources. X.
Component of the Leaves of *Juglans regia* L. var. *Sinensis* C. DC.

(Faculty of Pharmacy, University of Toyama**)

Extraction of fresh leaves of *Juglans regia* L. var. *sinensis* C. DC. with methanol and treatment of the methanol extract with lead acetate afforded pale yellow scales, m.p. 224~225°, $[\alpha]_D^{25} = -169^\circ$, $C_{30}H_{18}O_{10} \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$, in 0.1% yield. This substance was named juglanin. Hydrolysis of juglanin with 5% sulfuric acid gave 1 mole each of kaempferol and arabinose, and permethylation with diazomethane followed by hydrolysis afforded 5,7,4'-tri-O-methyl-kaempferol. It follows, therefore, that the sugar is bonded to the 3-position and juglanin is kaempferol 3-arabinoside.

(Received December 4, 1957)

てうちぐるみ *Juglans regia* L. var. *sinensis* C. DC. は別名をかしぐるみまたは、ちようせんぐるみとも称する落葉喬木でその果実は食用に供せられる。

著者らは葉を 7 月中旬~下旬に亘り採集し生のままメタノールにて抽出し抽出液を留去しその残液に酢酸鉛液を加え生ずる沈澱を除き母液より黄色粗結晶を得た。収量は凡 0.1%, 粗結晶をメタノール及びビリジンから再結晶するに淡黄色鱗片状晶を得る。mp 224~225°, $FeCl_3 \rightarrow$ 褐色, $Mg + HCl$, $Zn + HCl \rightarrow$ 共に橙赤色, 分析の結果分子式は $C_{30}H_{18}O_{10} \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$ に一致する。 $[\alpha]_D^{25} = -169.10^\circ$, $-OCH_3$ を有しない。希酸分解液は Fehling 液を著しく還元する。

本品を 5% 硫酸で加水分解するに 68.40% の aglycone を得る。従つて糖は 1 mol の存在を予想する。aglycone はメタノールより再結晶するに黄色微細針晶で mp 273°, その acetate は無色針状晶で mp 177~178° (116~120° で一旦とける), aglycone のペーパークロマトグラフィー (以下 PPC と略記) による Rf 値は kaempferol と全く一致する。本品及び acetate を kaempferol (mp 275°), tetraacetylkaempferol (mp 178~179°) とそれぞれ混融するに融点降下を示さず kaempferol なる事を確認した。

糖部は常法によりシロップ状とし PPC により Rf 0.53 (フェノール), 0.43($BuOH \cdot AcOH \cdot H_2O$ 4:1:2), 0.76 (60% AcOH) で arabinose と全く一致する。また osazone を生成するに黄色針状晶 (mp 160°) を得る。これを既製の arabinosazone (mp 160~161°) と混融するに融点の降下なく糖は arabinose なる事を認めた。

以上から本配糖体は kaempferol monoarabinoside なる事が明かとなつた。本配糖体は未だ文献に現れていない新物質でありこれを juglanin と命名する。次に arabinose の位置を決定するため juglanin にジアゾメタン大過剰を作用させ得られる物質を 5% 硫酸で加水分解し、生ずる aglucone をメタノールより再結晶して淡黄色針状または柱状晶 mp 140~141° を得た。 $FeCl_3 \rightarrow$ 褐色で tri-O-methyl-kaempferol に相当する。これを更に acetyl 化するに無色針晶 mp 188° を得る。これらを 5,7,4'-tri-O-methyl-kaempferol (mp 142~143°)¹⁾ 及び 5,7,4'-tri-O-methyl-kaempferol-3-acetate (mp 189°) とそれぞれ混融するに融点の降下はなく従つて糖の位置は 3 位なる事を決定した。

以上を総合し juglanin は kaempferol 3-arabinoside である。

近時 Hermann²⁾ は *Juglans regia* L. の葉の flavonoide を研究し 2 種類の flavonol glycosides を得ている。一つは avicularin (quercetin 3-arabinoside) であり他の一つは hyperin (quercetin 3-galactoside) である。同属でありながら一方は quercetin 系であり他方は kaempferol 系である事は植物化学上興味深い問題である。

* 第 9 報: 本誌 77, 112(1957).

** Okuda, Toyama.

1) 塚本, 富永: 本誌 73, 1172(1953).

2) K. Hermann: Arch. Pharm. 288, 362(1955).

本研究費の一部は昭和 32 年度文部省科学研究費を充当した。また貴重なる標品を御恵与下さった鳥取大学医学部富永敏夫氏、分析担当の本田睦子嬢、材料の採集に協力された学生長田芳一君に対し併せて感謝の意を表する。

実 験 の 部

Juglanin (kaempferol 3-arabinoside) の抽出 生葉を MeOH で 2 回温浸抽出し MeOH 液は合併し留去する。残留液を熱時濾過し濾液に 5% (AcO)₂Pb 液を加え生ずる沈殿を濾過し濾液を H₂S で脱鉛し減圧下で約 300 cc 位まで濃縮する。これを AcOEt で数回振とう抽出、抽出液(約 1,200 cc)は脱水後減圧下に留去。析出せる橙赤色粘稠残渣に水 40~50 cc を加え不溶物を濾過し濾液に Et₂O を飽和し密栓し氷室に約 1 週間放置するに黄色の結晶を徐々に析出。粗結晶は最初 MeOH より後ピリジン水より、再結晶。淡黄色鱗片状晶 mp 224~225°, FeCl₃→(MeOH)緑褐色、(水溶液)→褐色、Mg+HCl→橙赤色→橙色、Zn+HCl→橙赤色、 $[\alpha]_D^{25} = -169.10^\circ$ (EtOH·pyridin (9:1), c=0.819), PPC Rf juglanin 0.83, kaempferol 3-rhamnoside 0.825 (BuOH·AcOH·H₂O 4:1:5); 0.58, 0.73 (60% AcOH); C₂₀H₁₈O₁₀·1½H₂O 計算値 C 53.97, H 4.71, H₂O 6.07, 実験値 C 53.91, H 5.06, H₂O 6.74.

加水分解 (kaempferol の生成) juglanin 0.5 g を 10% H₂SO₄ で加水分解するに 0.342 g (68.40%) の aglycone を得、これを MeOH から再結晶するに黄色微細針晶 mp 273°を得。FeCl₃→紫褐色、これを Ac₂O, conc H₂SO₄ で acetyl 化するに無色針晶 mp 177~178° (116~120° で一旦熔融する)。C₁₅H₁₀O₆·1½H₂O 計算値 C 57.50, H 4.15, H₂O 8.62, 実験値 C 57.42, H 4.08, H₂O 8.34. kaempferol mp 274~275° 及び kaempferol tetraacetate mp 178~179° とそれぞれ混融、融点降下なし。一方糖部は BaCO₃ で中和し濾液を減圧濃縮しシロップ状となしこれを一旦 MeOH にとり MeOH を留去せる残渣につき PPC を行い Rf 0.53 (arabinose 0.53); 0.34 (Ara. 0.34), 0.76 (Ara. 0.76) (sol. PhOH·H₂O (3:1); BuOH·AcOH·H₂O (4:1:2); 60% AcOH の順) 呈色 (aniline phthalate)→pink (arabinose 共に) また osazone を生成するに黄色結晶を析出。これを希 MeOH から再結晶。黄色小針晶 mp 160°, これを自製の arabinosazone mp 160~161° と混融、融点降下なし。

糖の位置 juglanin 0.5 g を MeOH·Me₂CO 混液に浮遊させ水冷しながらこれに CH₂N₂ の Et₂O 溶液の大過剰を作用させて permethyl 化を行う。一夜放置後 Et₂O を留去し残渣を MeOH より再結晶せんとするも結晶化は困難であつたのでこれを 10% H₂SO₄ で直火で 1 時間煮沸し生ずる aglycone を濾取し水洗し MeOH より再結晶する。淡黄色針状または柱状晶 mp 140~141°, FeCl₃→褐色, C₁₅H₇O₈(OCH₃)₃·½H₂O 計算値 C 64.09, H 5.04, (OCH₃)₃ 27.59, 実験値 C 63.94 H 4.88, -(OCH₃)₃ 27.06, これを 5,7,4'-tri-O-methyl-kaempferol mp 143° と混融、融点降下なし。また常法により acetyl 化する無色針状晶 mp 188°, FeCl₃→(-), これを 5,7,4'-tri-O-methyl-kaempferol 3-acetate mp 189° と混融、融点降下なし。

富山大学薬学部