の無色油分 6 g を得。本品は IR および元素分析の結果, methyl 6,8-dihydroxyoctanoate (XX)*⁴ と methyl 6-chloro-8-hydroxyoctanoate (XXI) との混合物と推定。実験値 Cl 9.49.

2) 上記の反応で熔融 ZnCl_2 5 g を加えた場合は $\text{bp}_{0.2}$ 105~122° の無色油分 4 g を得。IR と元素分析の結果は 1) と同じ。

6,8-Dichlorooctanoyl chloride (XXIII) 1) SOCl_2 12 g とベンゼン 10 cc の混合物を加熱, かきまぜながら 6,8-dichlorooctanoic acid (IV)²⁾ 10.6 g, ベンゼン 100 cc およびピリジン 3 滴の混合物を滴下。3 hr 後減圧下に溶媒を留去, 減圧分留すると $\text{bp}_{0.4}$ 129~134° の微黄色油分 10.1 g (87%) を得。 $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{OCl}_3$ 計算値 C 41.49, H 5.66, 実験値 C 42.18, H 5.76. IR (liquid): 1802 cm^{-1} (strong, acid halide $\text{C}=\text{O}$).

2) 6,8-dihydroxyoctanoic acid (XXII)*¹ 4.4 g に SOCl_2 11.9 g を滴下, 室温で 1 hr 放置後水浴上で 2 hr 加熱。減圧分留すると $\text{bp}_{0.1}$ 120~135° の微黄色油分 1.5 g (26%) を得。IR (liquid) は上記 1) の chloride (XXIII) に一致。

終りに終始御指導と御鞭撻を賜った朝比奈泰彦先生, 研究所長 桑田 智博士, 第 1 部長 松川泰三博士, 主任研究員 平野 弘博士に深甚の謝意を表します。また赤外部吸収スペクトル測定を担当された仲町氏および元素分析室の諸氏に深謝致します。

武田薬品工業株式会社研究所

UDC 547.972.3 : 582.628

275. 富永敏夫, 吉村一成: ふじばしで樹皮成分に関する研究 (第 7 報*)¹ エンゲリチンの異性化およびその異性体について その 2 アグリコン B (3,4',5,7-テトラオキシフラバノン) ならびにカツラニンに関する訂正

Toshio Tominaga and Kazunari Yoshimura: Studies on the Constituents of the Bark of *Engelhardtia formosana* HAY. VII. Isomerization and Isomers of Engelit. (2).

(Dispensary, Tottori University Hospital*)²⁾

The trunk bark of *Engelhardtia formosana* HAY, collected during 1956~1957, was treated as shown in Chart 1, avoiding heating as much as possible. From this extract, 0.540~0.552% of (+)-dihydrokaempferol 3-L-rhamnoside (I), 0.461~1.261% of afzelin, 0.052~0.112% of astilbin, and 0.029~0.092% of quercitrin were isolated. Hydrolysis of (I) afforded one mole each of L-rhamnose and an aglycone which was identified with (+)-dihydrokaempferol (aromadendrin). The previously reported aglycone B⁽⁵⁾ (3,4',5,7-tetrahydroxyflavanone) and katuranin⁽¹¹⁾ were found to be a mixed crystal of (+)-dihydrokaempferol and a small amount of dihydroquercetin.

(Received January 5, 1960)

1956~1957 年の間に採取したふじばしで樹皮を冷酢酸エチルで抽出し, 抽出液を Chart 1 にしたがい可及的加熱を避けて処理すると (+)-ジヒドロケムフェロール 3-L-ラムノシド (I)*³ およびアフゼリン (ケムフェロール 3-L-ラムノシド) (II) と少量のアステルビン [(+)-ジヒドロクエルセチン 3-L-ラムノシド] (III) およびクエルシトリン (クエルセチン 3-L-ラムノシド) (IV) を分離することができた。

これらの含量ならびに含量比は実験の部記載のように採取の場所, 時期によりそれぞれ異なり, 本研究第 1 報の場合に較べると今回の収量は著しく低い。(II), (III) および (IV) は Table I のように性状はそれぞれ文献に一致し, それぞれ分析値, ペーパークロマトグラフィー (以下 PPC) および混融などの結果からこれを確認した。

*¹ 第 6 報; 富永: 本誌 76, 1385(1956).

*² Nishi-cho, Yonago, Tottori-ken.

*³ 既報のエンゲリチン (富永: 本誌 75, 1399(1955)) との関係ならびにその性状については次報に記載する。

Table I.

	Afzelin ^{1,2)} (II)	Astilbin ³⁾ (III)	Quercitrin ⁴⁾ (IV)
Formula	$C_{21}H_{20}O_{10} \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$	$C_{21}H_{22}O_{11} \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$	$C_{21}H_{20}O_{11} \cdot 2 H_2O$
m.p. (°C)	172~174	179~180(decomp.)	178~179
Appearance	yellow needles or plates	colorless needles	yellow plates
Color reaction	Mg+HCl	red	violet red
	Zn+HCl	red	violet red
	FeCl ₃	green brown	green brown
	Pb(AcO) ₂	—	yellow precipitate
Basic Pb(AcO) ₂	yellow precipitate	white precipitate	yellow precipitate
PPC (Rf values) ⁶⁾	AcOH·H ₂ O { 3:17 1:19	0.57(0.56) ^{b)} 0.31(0.40)	0.64~0.68(0.71) 0.55~0.56(0.58)
	BuOH·AcOH·H ₂ O (5:1:4)	0.82	0.78
	m-Cresol·AcOH·H ₂ O (50:2:48)	0.56	0.33~0.34
			0.32

a) Filter paper: Toyo Roshi No. 50, ascending method.

Spraying reagent: 2% FeCl₃-ethanol solution.

b) 25° (32°).

(I) を加水分解すると1分子ずつの L-ラムノースとアグリコンを与えるが, このアグリコンは mp 238~242° (急速上昇 247~248.5°)⁴⁾ (テトラアセテート mp 135~136°), 文献記載の (+)-ジヒドロケムフェロール (アロマデンドリン) に一致し, Hillis 博士から分与されたアロマデンドリン⁵⁾ mp 238~242° (急速上昇 247~248.5°) (テトラアセテート mp 135~136°) と混融しても融点降下せず, 同一物質であることを確認した. ジメチルエーテル mp 192~194°, トリメチルエーテル mp 148~149°, テトラメチルエーテル mp 163~164° である. メタノール性カリと短時間加熱後希硫酸で酸性とすると他のフラバノール体の場合と同様, このトリメチルエーテルの場合には容易に異性化^{6,8)} して高収量にベンジルクマラノン体 mp 158~159° (アセテート mp 135~136°) を与え, この物質は 2-オキシ-4,6-ジメトキシ-2-(4-メトキシベンジル)クマラノン mp 158~159° (2-アセトキシ-4,6-ジメトキシ-2-(4-メトキシベンジル)クマラノン mp 135~136°)¹⁴⁾ に一致する. またテトラメチルエーテルの場合は容易に開環^{9,10)} して好収量に 2'-オキシ-4,4',6',α-テトラメトキシカルコンを与えることを確認した.

(+)-ジヒドロケムフェロールの融点は測定条件によつて相当の差異が知られている⁹⁾ が, 文献上の融点には 224~225°¹¹⁾, 237~241°¹²⁾, 237~239°¹³⁾, 247~248.5°⁵⁾, 231~232°¹⁵⁾ 等の記載がある. これらのうちカツラニン¹¹⁾ と著者の一人富永既報のアグリコン B (3,4',5,7-テトラオキシフラバノン¹⁵⁾) の融点は他のものに比較するとかなり低く, 夾雑成分の混入を疑わしめる. そこで両者をまず PPC にかけて, 共に (+)-ジヒドロケムフェロールの他に弱いジヒドロクエルセチンに一致するスポットを検出する故, 両者を実験の部記載の方法で処理し, 少量のジヒドロクエルセチン mp 240~242° を単離するとともに mp 238~242° (アセテート mp 135~136°) の無色針晶を得たが, この物質は (+)-ジヒドロケムフェロールに一致することを確認した.

以上の結果からカツラニンと既報のアグリコン B (3,4',5,7-テトラオキシフラバノン) は (+)-ジヒドロケムフェロールに少量のジヒドロクエルセチンを含む混晶であることが明らかになったのでここに訂正する.

*4 融点の測定にはパイレックス毛細管を使った (以下同様).

1) F. E. King, R. M. Asheson: J. Chem. Soc. **1950**, 168.

2) 岸本: 本誌 **75**, 1437(1953).

3) 林, 大内: 資源科学研究所彙報 **17**~**18**, 19(1950).

4) 富永: 本誌 **69**, 41(1948).

5) W. E. Hillis: Australasian J. Sci. Research A **5**, 376(1952) (C. A. **47**, 3305(1953)).

6) 久保田: 日化 **59**, 1160(1938); **73**, 571(1952).

7) G. Lindstedt: Acta Chem. Scand. **4**, 772(1950).

8) J. Gripenberg: *Ibid.* **7**, 1323(1953).

9) 木村, 星: 本誌 **57**, 147(1937).

10) 久保田: 日化 **59**, 1153(1938).

11) 卯尾田, 福島, 近藤: 農化 **19**, 467(1943).

12) J. C. Pew: J. Am. Chem. Soc. **70**, 3031(1948).

13) J. Gripenberg: Acta Chem. Scand. **6**, 1152(1952).

14) 富永: 本誌 **73**, 1179(1953).

15) 富永: 本誌 **73**, 1175(1953).

実 験 の 部

冷 AcOEt による配糖体の分離 風乾樹皮を粉碎後 AcOEt で 2 日間宛浸漬, 抽出液に $Mg+HCl$ 反応を認めない迄に抽出を繰返し, 抽出液を集め減圧下溶媒を留去. 残渣を Et_2O で処理可溶部 (A) を去り, ついでこの不溶部を冷水で処理し一夜放置後可溶部 (B) を分離し, 不溶部 (B') に MeOH を加え少量の MeOH 不溶部 (C) を除き $Pb(OAc)_2$ の MeOH 溶液を過剰に加え析出する沈殿 (D) を分離, 濾液は濃縮後 AcOEt を加えると沈殿 (E) を析出するので濾別, 濾液 (F) と分離す. (D), (E) は合し MeOH に浮遊させ H_2S ガスを通じ脱 Pb 後溶媒を留去, 残渣を 30% MeOH で再結し (III) と (IV) との混晶を得, (F) には H_2S ガスを通じ脱 Pb し溶媒を留去した残渣を 30% MeOH から再結し (I) と (II) との混晶を得. (B) は PPC で少量の (I), (II), (III) および (IV) のスポットを認めるが (I), (III) の異性体は殆んど認められない. また (C) にはフラボノイド反応を殆んど認めない.

Chart 1.

採取年月	採取場所	原料重量 (kg.)	収 量	
			(I), (II) の混晶	(III), (IV) の混晶
1957-6	高雄県六亀	1.48	15.0 g. ((I) 54.5%, (II) 45.5%)	2.1 g. ((III) 79.0%, (IV) 21.0%)
1957-9	恒春大武	1.11	20.0 g. ((I) 30.0%, (II) 70.0%)	1.6 g. ((III) 36.1%, (IV) 63.9%)

アスティルビン (III) (III), (IV) の混晶を 2% の割合に 70% EtOH にとかし, (IV) の含有量の 5 倍量に相当する活性炭 (富士炭素) をつめた管を通過させ, さらに 70% EtOH で良く洗浄して得た無色の両液を合し減圧下 EtOH を留去すると無色結晶析出. 30% MeOH から再結, mp 179~180°(decomp) (文献³⁾ 179~180°(decomp)) の無色針晶を得. $[\alpha]_D^{25} -18.0^\circ$ (pyridine, $c=1.0$), $\lambda_{max}^{EtOH} 292 m\mu$ ($\log \epsilon 4.27$), $\lambda_{min}^{EtOH} 252 m\mu$ ($\log \epsilon 3.10$), PPC (Table I). 混融の結果アカショウマの根茎から分離したアスティルビン mp 179~180°(decomp) に一致. $C_{21}H_{22}O_{11} \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$ 計算値 C 52.83, H 5.20, H_2O 5.66, 実験値 C 52.81, H 5.20, H_2O 5.24.

加水分解: (III) 無水物 51.8 mg を 5% H_2SO_4 5 cc と 3 hr 加熱, 冷後 Et_2O で抽出, 抽出液から溶媒を留去, 33.1 mg の残渣 (100° 減圧乾燥) を得. $C_{21}H_{22}O_{11} \rightarrow C_{15}H_{12}O_7$ 計算値 67.5%, 実験値 63.9%. 20% EtOH から 2 回再結し mp 240~242° の無色針晶を得. (+)-ジヒドロクエルセチンと混融して降下せず. $C_{15}H_{12}O_7$ 計算値 C 59.19, H 3.94, 実験値^{4,5)} 減圧下 100°, 5 hr 乾燥, 以下同様) C 59.43, H 4.15. 糖部は $BaCO_3$ を用い H_2SO_4 を除き常法処理後 PPC. $BuOH \cdot AcOH \cdot H_2O$ (4:1:2) Rf 0.41, $AcOEt \cdot Pyridine \cdot H_2O$ (3:1:3) Rf 0.57, $PhOH$ (satd with H_2O) 0.57. とともに α -ラムノースに一致した Rf 値を与え, オサゾン mp 182°, 自製のラムノオサゾン mp 183~184° と混融して融点降下せず.

(III) の脱水素反応: (III) 50 mg を I_2 と $AcONa$ の EtOH 溶液で処理し脱水素を行ない¹⁶⁾ mp 178~179° の黄色結晶を得. クエルントリン mp 179~180° と PPC (Table I), 混融の結果一致.

16) 富永: 本誌 80, 1202(1960).

クエルシトリン (IV) (III), (IV) の混晶 1.5 g を MeOH にとかし大過剰の CH_3N_2 の Et_2O 溶液を加え FeCl_3 液に呈色しなくなつた後に溶媒を留去, 残渣を少量の MeOH で処理. 可溶部と難溶部とに分離, MeOH 可溶部から溶媒を留去, 残渣を 5% H_2SO_4 (50% EtOH 含有) と水浴上 2 hr 加熱, 黄色沈殿を MeOH から再結し mp 194~195° の黄色針晶を得 (収量 0.3 g). 3-オキシ-4',5,5',7-テトラオキシフラボン mp 192~193°⁴⁾ と混融して融点降下せず. $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_3(\text{OCH}_3)_4$ 計算値 C 63.67, H 5.06, 実験値 C 63.87, H 5.14. 前記 MeOH 難溶部 (0.27 g) は EtOH から再結, mp 231~232° の無色針晶を得. 性状テトラメチルアスティルビンと一致. 別にアスティルビンから作つた物質 mp 231~232° と混融して融点降下せず.

(IV) の単離: (III), (IV) の混晶の MeOH 溶液を大型東洋濾紙 No. 50 (40×40 cm) に線状に塗布, 20% MeOH で展開, (IV) に一致する吸着帯を MeOH で抽出, 抽出液から溶媒を留去, 残渣を熱水で処理し不溶部を去り AcOEt で抽出, 抽出液から溶媒を留去, 残渣を 30% MeOH から再結した. 黄色板晶, mp 178~179°, PPC (Table I), 混融の結果クエルシトリンに一致. $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 計算値 C 56.25, H 4.46, H_2O 7.43, 実験値^{*5} C 56.11, H 4.65, H_2O 7.50.

アフゼリン (II) (I), (II) の混晶の MeOH 溶液を前記 (IV) の単離に準じて処理. 30% MeOH から再結し黄色針晶を得. mp 172~174°, 性状, PPC (Table I) の結果 (II) に一致, 混融して降下せず. $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{10} \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 計算値 H_2O 5.88, 実験値 H_2O 5.81. $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ 計算値 C 58.33, H 4.62, 実験値^{*5} C 58.15, H 4.82. 20 mg を 5% H_2SO_4 と水浴上 2 hr 加熱, 冷後析出したアグリコンを浮取, 50% EtOH から再結. 黄色針晶, mp 277~278°, ケムフェロールと混融して融点降下せず. アセテート: $\text{Ac}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 法 mp 184°, ケムフェロールテトラアセテートと混融して融点降下せず. 糖部は BaCO_3 を用い常法で H_2SO_4 を除き精製したシロップを PPC にかけた. $\text{BuOH} \cdot \text{AcOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5:1:2) Rf 0.40, L -ラムノースに一致.

(+)-ジヒドロケムフェロール 3- L -ラムノシド (I) 外部から 40~50° に加温したガラス管 (径 3 cm) に活性炭 (特製富士炭素) を (II) の含量の 5 倍量をつめ, 前記 (I), (II) の混晶 10 g を 500 cc の 70% EtOH にとかしたものを通過させ, ついで 70% EtOH を流下, およそ 2500 cc に至り溶媒を減圧下濃縮すると無色結晶析出. 収量は (I) の含量の 70% 前後. 30% MeOH から再結, mp 176~177° の無色板晶または鱗片状晶. $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_{10} \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 計算値 H_2O 5.63, 実験値 H_2O (130° 減圧減量) 5.99. $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_{10} \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 計算値 C 54.66, H 5.40, 実験値 C 54.85, H 5.49. $[\alpha]_D^{25} -16.0^\circ$ (pyridine, $c=1.0$, $l=1$ dm).

加水分解: (I) に 100 倍量の 5% H_2SO_4 を加え水浴上で加熱するとしばらくして溶解. 2 hr 加熱, 冷後析出した沈殿を吸出し 20% EtOH から 2 回再結し無色針晶, mp 238~242° (急速上昇 247~248.5°) を得. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_6$ 計算値 C 62.48, H 4.16, 実験値^{*5} C 62.31, H 4.20. $[\alpha]_D^{25} +49.0^\circ$ ($\text{Me}_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1:1), $c=1.0$, $l=0.5$ dm). $[\alpha]_D^{20} +15.0^\circ$ (EtOH, $c=1.0$, $l=1$ dm). アグリコンを分離した酸液は常法で BaCO_3 で中和し H_2SO_4 を除き, EtOH で精製したシロップを PPC, $\text{BuOH} \cdot \text{AcOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4:1:2) Rf 0.41, $\text{AcOEt} \cdot \text{Pyridine} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3:1:3) 0.57, PhOH (satd with H_2O) 0.57. とともに L -ラムノースに一致. 常法により作つたオサゾン mp 182~183°, 自製のラムノオサゾン mp 183~184° と混融して融点降下せず.

アグリコンの定量: (I) の無水物 0.2490 g $\rightarrow$ アグリコン (無水物) 0.1648 g. $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_{10} \rightarrow \text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_6$ 計算値 66.35, 実験値 65.89.

アグリコンの誘導体 i) テトラアセテート: 0.3 g を $\text{Ac}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 法で冷時アセチル化し, 一夜放置後氷水中に投じ油状に析出した沈殿を攪拌して固化させ, 分離後良く水洗した後, 素焼板上で乾燥 (収量 0.4 g) 後 MeOH から結晶した. mp 135~136° の無色針晶. EtOH 溶液は FeCl_3 液に呈色せず, $\text{Mg} + \text{HCl}$ 反応赤変. アロマデンドリンから同様の方法で製したアセテート mp 135~136° (文献 136~136.5°⁵⁾) と混融し融点降下せず. $[\alpha]_D^{15} +73.0^\circ$ ($\text{Me}_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2:1), $c=0.7$, $l=1$ dm). $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_6(\text{COCH}_3)_4$ 計算値 C 60.52, H 4.42, 実験値^{*5} C 60.79, H 4.35.

ii) ジメチルエーテル: 0.3 g を乾燥 Me_2CO にとかし Me_2SO_4 0.22 cc および K_2CO_3 0.5 g を加え 6 hr 還流させる. 回流後溶媒を留去, 残渣を EtOH から数回再結晶する. 無色針晶, mp 192~194° (文献 189~190°¹⁷⁾, 187~187.5°⁵⁾), EtOH 溶液は FeCl_3 液に淡紅色, $\text{Mg} + \text{HCl}$ 反応赤変. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6$ 計算値 C 64.53, H 5.10, 実験値^{*5} C 64.32, H 5.20.

iii) トリメチルエーテル: 0.3 g を乾燥 Me_2CO にとかし Me_2SO_4 0.33 cc, K_2CO_3 1.0 g を加え 10 hr 加熱後沈殿を浮取り, 溶媒を留去した残渣を EtOH から再結した. この場合湿気の混入を避ける必要がある. 無色柱晶, mp 148~149° (文献 142~143°¹⁷⁾, 141~143°¹⁸⁾), EtOH 溶液は FeCl_3 液に呈色せず $\text{Mg} + \text{HCl}$ に赤変する. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6$ 計算値 C 65.45, H 5.45, 実験値^{*5} C 65.34, H 5.47. トリメチルエーテルの異性化: トリメチルエーテル 100 mg を 50% MeOH に 10% の KOH をとかしたものの 1.0 cc を加え水浴上加熱すれば結晶は暫時にしてとけ黄色の液となる. 5 min 加熱後冷水中に投じ dil H_2SO_4 を加え酸性とし析出した淡黄色沈殿を MeOH から再結し mp 158~159° の無色針晶を得. EtOH 溶液は FeCl_3 に呈色せず $\text{Mg} + \text{HCl}$ 反応は陰性である. 2-オキシ-4,6-ジメトキシ-2-(4-メトキシベンジル)クマラノン¹⁴⁾ mp 158~159° と混融して融点降下せず. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6$ 計算値 C 65.45, H 5.45, 実験値 C 65.41, H 5.39. アセテート: 20 mg を Ac_2O -pyridine 法で製す. dil EtOH から

17) O. P. Goel, N. Narasimhachari, T. R. Seshadri: Proc. Indian Acad. Sci. **39A**, 260(1954).

18) J. M. Guider, T. H. Simpson, D. B. Thomas: J. Chem. Soc. **1955**, 170.

再結し無色針晶約 5 mg を得. mp 135~136°, 2-アセトキシ-4,6-ジメトキシ-(4-メトキシベンジル)クマラノン mp 135~136⁽¹⁴⁾ と混融して融点降下せず.

iv) テトラメチルエーテル: トリメチルエーテル 150 mg に MeOH 1.5 cc と Me₂SO₄ 0.75 cc を加え, 水浴上加温してとかし冷後 30% KOH を徐々に滴下す. 液は滴下毎に淡黄色になるがついにアルカリ性となり呈色しなくなる. 暫時放置後, 水を加えて析出する沈殿を沝取, 水洗乾燥後 EtOH から炭末脱色後再結. 収量約 50 mg, 無色稜柱状晶, mp 163~164°. EtOH 溶液は Mg+HCl 紫赤色, FeCl₃ に呈色せず. C₁₉H₂₀O₆ 計算値 C 66.27, H 5.80, 実験値 C 66.06, H 5.68. テトラメチルエーテルからカルコン体の生成: 100 mg に MeOH 2 cc, 30% KOH 2 cc を加え水浴上約 3 min 加熱すれば橙黄色にとける. さらに 5 min 加熱後水中に投じ HCl 酸性とすれば黄色沈殿析出. 沈殿を分離後水洗乾燥し EtOH で再結し黄色板晶 (収量 70 mg) mp 121° を得. 性状 2'-オキシ-4,4',6', α -テトラメトキシカルコンに一致, 合成品 mp 121⁽¹⁵⁾ と混融して融点降下せず. C₁₉H₂₀O₆ 計算値 C 66.27, H 5.80, 実験値 C 66.15, H 5.64.

(I) のメチル化ならびにその加水分解 (糖の結合位置の決定) (I) 1.0 g を MeOH にとかし大過剰の CH₂N₂ の Et₂O 溶液を反復作用させ FeCl₃ 液に呈色しなくなったら溶媒を留去し無晶形残渣を得たが結晶化は困難である. 5% H₂SO₄ (50% EtOH 含有) と 2 hr 加熱し加水分解後 EtOH を留去し Et₂O で抽出し希アルカリ溶液で洗浄 (メチル化不十分の際は洗浄液から mp 192~194° の無色針晶が得られ, 前記アグリコンのジメチルエーテル mp 192~194° と混融して融点降下せず) 後, 溶媒を留去し残渣を EtOH から再結し mp 148~149° の無色針晶を得. EtOH 溶液は FeCl₃ 液に呈色せず Mg+HCl 反応亦変. 前記アグリコンのトリメチルエーテルと混融して融点降下せず. C₁₈H₁₈O₆ 計算値 C 65.45, H 5.45, 実験値 C 65.21, H 5.48.

トリメチルエーテルの脱水素反応: 100 mg を MeOH 3 cc にとかし 2N NaOH 0.15 cc を加え一日放置後, 水 10 cc を加え Et₂O で可溶部を除き, 水溶液に CO₂ を通じ析出した沈殿を 50% EtOH から再結し mp 150° の黄色針晶 4 mg を得. 小山田法で合成した 3-オキシ-5,4',7-トリメトキシフラボン mp 150~153⁽¹⁴⁾ と混融して融点降下せず. 異性化: 100 mg を前記アグリコンのトリメチルエーテルの場合に準じて KOH 液で処理して前記の場合と全く同様 mp 158~159° のベンジルクマラノン体が得られ, 2-オキシ-4,6-ジメトキシ-2-(4-メトキシベンジル)クマラノン⁽¹⁴⁾ mp 158~159° と混融しても融点は融点降下しない.

アグリコン B (3,4',5,7-テトラオキシフラボン⁽¹⁵⁾) ならびにカツラニン⁽¹¹⁾ の精製 物質を 20 倍量の MeOH にとかし 5% Pb(OAc)₂ の MeOH 溶液同量を加え析出する淡黄色沈殿を分離. 濃縮後やや大量の AcOEt を加え再び析出する淡黄色沈殿を除き, さらに水洗して水溶性鉛塩を除き Na₂SO₄ 脱水後溶媒を留去, 残渣を 20% EtOH から 2 回再結. 収量 アグリコン B 1.2 g から 0.9 g, 無色針晶, mp 238~242°. [α]_D²⁰ +50.0° (Me₂CO·H₂O (1:1), c=1.0, l=1 dm). $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 292 m μ (log ϵ 4.21), $\lambda_{\text{min}}^{\text{EtOH}}$ 250 m μ (log ϵ 3.19). C₁₅H₁₂O₆ 計算値 C 62.48, H 4.20, 実験値⁴⁵ C 62.24, H 4.16. アセテート: Ac₂O+H₂SO₄ 法, MeOH から再結, mp 135~136° の無色針晶. (+)-ジヒドロケムフェロールテトラアセテート mp 135~136° と混融して融点降下せず. 前記操作中 5% Pb(OAc)₂ の MeOH 溶液で析出した沈殿ならびにさらに AcOEt を加え析出した沈殿は, AcOEt を加え加温して可溶部を去り後 MeOH に浮遊, H₂S ガスを通じ脱 Pb し溶媒を留去した残渣を 20% EtOH から再結した. mp 240~242° の無色針晶, 収量 15 mg. (+)-ジヒドロケルセチンと混融して融点降下せず.

文献により¹¹⁾ カツラ材⁴⁶ から製したカツラニン (mp 224~225°) についても全く同様で, 0.8 g から 10 mg のジヒドロケルセチン mp 240~242° とジヒドロケムフェロール 0.5 g を得. 後者は無色針晶, mp 238~242°. [α]_D²⁰ +50.0° (Me₂CO·H₂O (1:1), c=0.73, l=1 dm). $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 292 m μ (log ϵ 4.28), $\lambda_{\text{min}}^{\text{EtOH}}$ 250 m μ (log ϵ 3.24). C₁₅H₁₂O₆ 計算値 C 62.48, H 4.20, 実験値⁴⁵ C 62.31, H 4.25. アセテート: Ac₂O·H₂SO₄ 法, MeOH から再結, mp 135~136° の無色針晶. (+)-ジヒドロケムフェロールテトラアセテート mp 135~136° と混融して融点降下せず.

PPC: アロマデンドリン⁵⁾ (Hillis 分与品), カツラニン⁽¹¹⁾ (卯尾田分与品ならびに自製品), アグリコン B⁽¹⁵⁾ (富永), (+)-ジヒドロケルセチン⁽¹⁶⁾ (アステイルビンから製す).

Table II.

Substance	m.p. (°C)	Rf value	
Aromadendrin	238~242	0.67	
Katuranin	224~225	0.67	0.40
Aglycone-B	231~232	0.67	0.40
(+)-Dihydroquercetin	240~242	0.40	
Katuranin (pure)	238~242	0.67	
Aglycone-B (pure)	238~242	0.67	

Filter paper: Toyo Roshi No. 50, ascending method.

Spraying reagent: 2% FeCl₃-ethanol solution.

Solvent: *m*-Cresol·AcOH·H₂O (50:2:48).

*6 九州大学農学部 大島康義教授から分与された. 謝意を表します.

本研究に貴重なカツラニンを分与された卯尾田秀隆博士, ならびにアロマデンドリンを分与された Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization W.E. Hillis 博士 (オーストラリア) に謝意を表します。

鳥取大学医学部付属病院薬局

UDC 547.972.3 : 582.628

276. 富永敏夫, 吉村一成: ふじばしで樹皮成分に関する研究 (第8報^{*1}) エンゲリチン
の異性化およびその異性体について その3 (エンゲリチンならびに
イソエンゲリチンに関する訂正)

Toshio Tominaga and Kazunari Yoshimura: Studies on the Constituents of
the Bark of *Engelhardtia formosana* HAY. VIII. Isomerization
and Isomers of Engelitin. (3).

(Dispensary, Tottori University Hospital^{*2})

Heating of (+)-dihydrokaempferol 3-L-rhamnoside (I) with 10% pyridine water gives a substance (III) of m.p. 301~302°(decomp.), neoengelitin (II), and neoisoengelitin (IV). In the present series of work, it was established that the previously reported engelitin contained a small amount of astilbin besides (I) and that isoengelitin was (III) contaminated with a small amount of isoastilbin. Therefore, (I) is hereafter corrected to engelitin and (III) as isoengelitin. Hydrolysis of (I), (II), (III), and (IV) afforded L-rhamnose as the sugar (cf. Table II) and dihydrokaempferol as the aglycone (cf. Table III).

(Received January 5, 1960)

(+)-ジヒドロケムフェロール 3-L-ラムノシド (I)^{*1} を 10%ピリジン水と水浴上で数時間加熱後, 溶媒を留去した残渣をメタノールで処理し, その難溶部から mp 301~302°(decomp) の針晶 (III) の他に, 可溶部から溶媒を留去し残渣を少量の水に溶かし, 可及的 (I) を晶出させた母液からネオエンゲリチン (II) と少量のネオイソエンゲリチン (IV) と呼ぶ物質を得た. (IV) は (I) にエノール化試薬であるエタノール性酢酸ソーダ溶液を作用させた後, この反応成績体を水に溶かし, できるかぎり原物質を晶出分離させた母液から分離することもできる. (I), (II), (III), および (IV) の性状を Table I に示す. これらの物質は物理的性状をそれぞれ異にするが呈色反応はすべて同様であつて, 分析値はいずれもジヒドロケムフェロール モノラムノシドに一致する. UV 吸収の極大 ($\lambda_{\max}$), 極小 ($\lambda_{\min}$) は Fig. 1 に示すように (I) と (II), (III) と (IV) はそれぞれ一致し, (III), (IV) の $\lambda_{\max}$ は (I), (II) のそれより 4 m μ 長波長部へずれるが, この点アスティルビン 4 種の異性体¹⁾においても殆んど同様の結果が得られているので大変興味深い. すでに速報²⁾ したように既報のエンゲリチン³⁾ は (I) とは多少性状を異にするが, 今回これは (I) と少量のアスティルビンとの混晶であり, 既報のイソエンゲリチン (配糖体 B)³⁾ は (III) と少量のイソアスティルビンとの混晶であることが判明したので Table I のように訂正し, (I) にはエンゲリチン, (III) にはイソエンゲリチンの名称をそのまま用いることにする.

(III) および (IV) は, (I) および (II) に比較するとやや困難ではあるが, 5%硫酸と水浴上で加熱するとき加水分解が行なわれて糖部は PPC にかけるといずれもラムノースに一致するスポットを与え (Table II), オサゾンはいずれもラムノオサゾンに一致する. 他方実際に取り出されたアグリコンはいずれも反応, 分析値ともジヒドロケムフェロールに一致し, PPC にかけると同一の反応および Rf 値を与え, $\lambda_{\max}$ も一致する. またいずれも 2N 硫酸によつて脱水素反応を起こしケムフェロールを与え, アビゲニンを与えない. したがつていずれも

*1 第7報: 本誌 80, 1332(1960).

1) 富永: 本誌 78, 1078(1958).

3) 富永: 本誌 75, 1399(1955).

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

2) 富永, 吉村: 本誌 79, 555(1959).