実 験 の 部

試 薬 高純度アルミニウム溶液：five nine 金属アルミニウム板を切り取り， CrO_3 4%， H_3PO_4 10% を含む水溶液中 80°，3 min. 浸漬，水， MeOH 洗，デシケーター (CaCl_2) 乾燥，約 1.35 g. を精密に量り，希 HCl に溶し，水を加えて正しく 1000 ml. とする．約 0.05M 溶液に相当する．0.05M Na_2EDTA 標準液：局方準拠．0.05M ZnCl_2 標準液：標準試薬亜塩の表面の酸化皮膜を除き，3.3 g. を精密に量り，希 HCl に溶かし，水を加えて正確に 1000 ml. とする．XO 試液：キシレノールオレンジ 0.1 g. を水に溶かし 100 ml. とする．緩衝液：1M HOAc および 1M NaOAc を混合し，所要の pH とする．

キレート滴定法 アルミニウム溶液の滴定：Al として約 30 mg. を含む溶液を pH 3 とし，0.05M Na_2EDTA 液 40 ml. を正確に加え，5 min. わずかに煮沸する．放冷後 pH を 5.5 とし，XO 試液 2 滴を加え，0.05M ZnCl_2 液で滴定し，黄色から赤色に変る所を終点とする．

0.05M Na_2EDTA 液 1 ml. $\equiv$ 1.349 mg. Al

硫酸アルミニウムカリウム，酢酸アルミニウム液：Al として約 30 mg. に対応する量を精密に量り，水を加えて溶解し 100 ml. とし，以下同様に滴定を行なう．

乾燥水酸化アルミニウムゲル，乾燥水酸化アルミニウムゲル顆粒：約 0.15 g. を精密に量り，希 HCl 5 ml. を加え加熱して溶かし，水 50 ml. を加え汇過，洗浄後汇液洗液を合わせ，水を加えて 100 ml. とし，同様に滴定を行なう．

サリチルミョウバン酸：約 1 g. を精密に量り，水 30 ml. を加え 5 min. 加温し，汇過洗浄後汇液洗液を合わせ，以下同様に滴定を行なう．

合成ケイ酸アルミニウム：約 0.5 g. を精密に量り，約 4 倍量の無水 Na_2CO_3 を混和し，常法により溶解後 HCl で処理し，汇過洗浄後汇液洗液を合わせ，以下同様に滴定を行なう．

複方ケイ酸アルミビスマス酸：約 0.4 g. を精密に量り，合成ケイ酸アルミニウムに準じて滴定を行なう．ただし，0.01M 標準液を使用する．別に試料をとり Bi の滴定¹²⁾を行ない，上の滴定値から差引き，Al 量を算出する．

終わりに，助言を与えられた田中共生講師ならびに高純度アルミニウムを恵与された日本軽金属総合研究所に感謝します．

静岡薬科大学

12) 入谷，田中，斎藤：本誌，84，1145 (1964)．

〔薬 学 雑 誌〕
YAKUGAKU ZASSHI
87 (11) 1429 ~ 1430 (1967)

UDC 547.94.02 : 582.949.1

木村雄四郎，滝戸道夫，*¹ 樋渡惟訓*²：生薬の規格設定に関する研究 (第15報*³) 蔓荊子の成分

Yūshiro Kimura, Michio Takido,*¹ and Yoshinori Hiwatashi*² : Studies on the Standardization of Crude Drugs. XV.*³ A Constituent of *Vitidis rotundifoliae Fructus* (Verbenaceae).

(Pharmaceutical Institute, College of Science and Engineering, Nihon University*¹)

A flavone pigment vitexicarpin was isolated, from the fruits of *Vitex rotundifolia* LINNÉ fil. (Verbenaceae). It was identified with casticin, 5,3'-dihydroxy-3,6,7,4'-tetramethoxyflavone (II) by mixed fusion and I.R. spectra.

(Received June 23, 1967)

蔓荊子 *Vitidis rotundifoliae Fructus* は広く各地の海浜の砂地に自生する落葉低木，ハマゴウ *Vitex rotundifolia* LINNÉ. fil. (Syn. *V. trifolia* LINNÉ var. *ovata* MAKINO) (Verbenaceae) の果実で昔から漢方で消炎薬として

*¹ Kanda-surugadai, Chiyodaku, Tokyo.

*² 現在，中滝製薬工業株式会社．

*³ 第14報，ウコン中総色素のクルクミンとしての定量法 (昭和40年度日本生薬学会講演)．

頭痛、感冒などに用い、また民間で浴湯料とされる。蔓荊子の成分については先に木村、西川¹⁾により精油 0.16%、脂肪油 6.13% のほか一新フラボン誘導体 vitexicarpin (m.p. 187°) を単離し、報告したが、今回さらに vitexicarpin (m.p. 189°) を単離してその構造を研究中、たまたま Belic 等²⁾ が *Vitex agnus castus* LINNÉ から抽出した casticin と同一物であることを確認したのでここにこれを報告する。

vitexicarpin (m.p. 189°) は黄色針状晶で、その分子式は $C_{19}H_{18}O_8$ に一致し、 $Mg+HCl$ および $Zn+HCl$ で深紅色を呈するフラボノイドである。紫外吸収 (UV) スペクトルの極大吸収は 258, 272 および 350 $m\mu$ を示し、赤外部吸収 (IR) スペクトルでは OH 基、 $C=O$ 基および芳香環が認められる。またその diacetate は無色針状晶で m.p. 178~179° dimethyl ether は無色針状晶で m.p. 140~142° であり共にアルカリに溶けず、OH 基は 2 ケ存在する。つぎに vitexicarpin をアルカリ分解すると isovanillic acid を生成するからフラボン核の側フェニル基の 3' 位に OH 基、4' 位に MeO 基があること、また $AlCl_3$ 試薬で黄色、 $FeCl_3$ で汚緑色を呈し、メチル化に抵抗するから他の山々の OH 基は 5 位にあるものと推定される。また vitexicarpin の dimethyl ether の m.p. および化学的性状は quercetageitin hexamethyl ether (I) に酷似することから vitexicarpin は 5,3'-dihydroxy-3,6,7,4'-tetramethoxyflavone (II) と認められる。そこで Hörhammer³⁾ により合成された casticin (m.p. 189°) と混融し、融点降下を認めず、かつ IR スペクトルの一致することにより vitexicarpin は casticin と同一物であることを確認した。

実 験 の 部

Vitexicarpin の抽出 蔓荊子の粗末 4.5 kg. を石油エーテルで 2 hr. ずつ 2 回温浸して脱脂し、残渣をアセトンで 3 hr. ずつ 3 回温浸し、浸液を合せ、濃縮。放置すると黄色粗結晶を析出、収量 1.7 g. (0.038%)。MeOH より再結晶。黄色針状晶。m.p. 189°。水、石油エーテルに不溶。MeOH, EtOH, $CHCl_3$ に温時溶解、アセトンにきわめて溶解しやすい。 $Mg+HCl$, $Zn+HCl$ で深紅色。EtOH- $Mg(AcO)_2$, EtOH- $AlCl_3$, $Pb(AcO)_2$, 5% KOH および濃 H_2SO_4 で黄色。EtOH- $FeCl_3$ で汚緑色。 $C_{19}H_{18}O_8$ Anal. Calcd.: C, 60.95; H, 4.85. Found: C, 60.99; H, 4.72. IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3430 (OH), 1650 ($C=O$), 1600 (benzene).

Diacetylvitexicarpin vitexicarpin を常法により Ac_2O と濃 H_2SO_4 でアセチル化し、EtOH より再結晶。m.p. 178~179° の白色針状晶を得。 $C_{23}H_{22}O_{10}$ Anal. Calcd.: C, 60.26; H, 4.86. Found: C, 60.26; H, 4.69. IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 1770 (phenol-acetyl $C=O$).

Dimethylvitexicarpin vitexicarpin を常法に従い、無水アセトン中、無水 K_2CO_3 と $(CH_3)_2SO_4$ でメチル化し、MeOH より再結晶。無色針状晶。m.p. 140~142°。 $C_{21}H_{22}O_8$ Anal. Calcd.: C, 62.68; H, 5.51. Found: C, 62.61; H, 5.33.

Vitexicarpin のアルカリ分解 vitexicarpin 200 mg. を EtOH 性 20% KOH と共に N_2 気流中で 4 hr. 加熱する。酸性にした後、エーテルで抽出、m.p. 249~250° の無色針状晶を少量得。このものは veratric acid を脱メチル化して製した isovanillic acid (m.p. 249~250°) と IR スペクトルが全く一致する。

本研究にあたり casticin を分与された。München 大学 L. Hörhammer 教授に深謝する。また元素分析、IR スペクトルを実施された日本大学理工学部薬学科分析学教室の諸氏に感謝する。

日本大学理工学部薬学科

- 1) 木村(雄), 西川: 東京都立衛生研究所年報, II, 118 (1950); 木村(雄): 和漢生薬の理化学検定法の研究, 文部省総合研究集録 1956, 179; *Ibid* 1958, 469.
- 2) I. Belic, J. Bergant-Dalar, R. A. Marton: J. Chem. Soc., 1861, 2523.
- 3) L. Hörhammer, et al.: Ber., 97, 2857 (1964).