未利用資源の研究 (第 6 報¹⁾) *Vicia* 属 (ソラマメ属) 植物のフラボノイド成分

その 1 ソラマメ *V. Faba* L., ナンテンハギ *V. unijuga* AL. BR.

(Leguminosae) のフラボノイドについて

有澤宗久, 高桑徳太郎, 半田和敬

株式会社広貫堂研究所²⁾

Studies on Unutilized Resources. VI.¹⁾ The Components of the Flavonoids in

Vicia Genus Plants. (1). Flavonoids of *Vicia Faba* L. and

V. unijuga AL. BR. (Leguminosae)

MUNEHISA ARISAWA, TOKUTARO TAKAKUWA and KAZUYOSHI HANDA

Research Laboratories, Kokando Co., Ltd.²⁾

(Received October 27, 1970)

From the standpoint of chemotaxonomical studies, components of flavonoids in the leaves of *Vicia* genus plants (Leguminosae) were examined. Ethyl acetate extract of the fresh leaves of *Vicia Faba* L. afforded kaempferol-3-glucoside-7-rhamnoside as pale yellow needles, mp 231—234°, that of *Vicia unijuga* AL. BR. afforded cosmosiin (apigenin-7-glucoside) as pale yellow needles, mp 226—228°, and luteolin-7-glucoside as pale yellow needles, mp 242—243°.

Vicia 属 (ソラマメ属) 植物は Leguminosae (マメ科) に属し, 本邦においては約 28 種を数え, ソラマメ, スズメノエンドウ, ナンテンハギなどがよく知られている. 同属植物のフラボノイド成分については, スズメノエンドウより apiin, quercitrin,³⁾ ソラマメより kaempferol⁴⁾ が得られている. 著者らは, 同属植物のフラボノイド成分についての異同を明らかにし, chemotaxonomy を解明する目的で本研究を行なった. 今回はソラマメ *V. Faba* L. の生葉とナンテンハギ *V. unijuga* AL. BR. の生葉から得られたフラボノイドについて報告する.

ソラマメは各地に栽培され, その種子は食用に供されているが, 本草綱目において蚕豆 (蠶豆) と称し, 茎葉は蚕豆苗と称され酒酔不醒に應用されるという. 茎葉の成分として α, β -grisan-3,4-diol,⁵⁾ kaempferol, *p*-hydroxybenzoic acid⁴⁾ の存在が知られている. 著者らは本植物生葉を MeOH 抽出し, 抽出液を濃縮して得られる抽出物を順次 ether, AcOEt 抽出し, AcOEt 抽出エキスをシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し, 淡黄色針状晶 mp 231—234° (A) を得た. A は実験の部記載のごときペーパー・パーチション・クロマトグラフィー (P. P.C.) *Rf* 値を示し, いずれも 1 スポットを与え, 分子式 $C_{27}H_{30}O_{15} \cdot 2H_2O$ に一致する. 塩化第 2 鉄反応, フラボン反応いずれも陽性であり, 紫外線照射 (以下 U.V.L. と略記) により褐色を呈する. 紫外線吸収 (UV) スペクトルは 267, 353 m μ に極大を有し, 常法による加水分解液は Fehling 試液を還元する. 酸加水分解の結果 mp 276° の aglycone 39.5% を回収する. Aglycone のカリ熔融で酸部は *p*-オキシ安息香酸, フェノール部はフロログルシンをそれぞれ確認した. したがって aglycone は kaempferol mp 275—277°⁶⁾ が予想され, 標品との P.P.C., 赤外線吸収 (IR) スペクトル, 混融試験など比較の結果, aglycone は kaempferol に一致した. 一方, 糖部は常法により処理し, P.P.C. *Rf* 値より glucose, rhamnose と決定した. 次に糖の結合位置については, A の U.V.L. が褐色を呈し, aglycone が黄色を呈することから 3 位の水酸基が糖と結合していることは明白である.

1) 第 5 報: 有澤宗久, 美辺信子, 佐伯玲子, 高桑徳太郎, 中沖太七郎, 薬誌 91, 522 (1971).

2) Location: Umezawa-cho 2-9-1, Toyama.

3) 中沖太七郎, 森田直賢, 薬誌, 75, 172 (1955).

4) M.T.J. Abbot, J. F. Grove, P. McClosky, J. Chem. Soc., 1958, 1699.

5) P. McClosky, J. Chem. Soc., 1958, 4732.

6) 中沖太七郎, 森田直賢, 薬誌, 77, 108 (1957).

が, A の UV スペクトルの極大吸収部位の移動について検討したところ, 塩化アルミニウム, ナトリウムエチラート添加いずれも明らかなシフトを示し, 5 位, 4' 位の水酸基が遊離していることが知られ,⁷⁾ 酢酸ナトリウム添加の場合全くシフトしないことから 7 位の水酸基にも糖が結合している⁷⁾ ことになる. そこで, 3% H_2SO_4 による部分加水分解を行なったところ kaempferol-7-rhamnoside mp 239—242° 64% を回収した. この際の糖部は常法により処理し, P.P.C. *Rf* 値および osazone の生成により glucose と決定した. 以上により A は kaempferol-3-glucoside-7-rhamnoside mp 230—235°⁸⁾ と決定した. M.T.J. Abbot⁴⁾ らが茎葉より得ている kaempferol は加水分解生成物と考えられ, kaempferol-3-glucoside-7-rhamnoside として植物中に含まれているものと推察する.

ナンテンハギは各地の原野, 山麓に自生する多年草で牛馬の飼料とし, あるいは肥料とする地方もある. 本植物の成分に関する報告は未だない. 著者らは生葉を MeOH 抽出し, 濃縮して得られる抽出物を順次 ether, AcOEt 抽出し, AcOEt 抽出物を熱湯または MeOH より再結晶し, 淡黄色針状晶 mp 210—220° を得たが P.P.C. *Rf* 値 0.75, 0.6 (60% AcOH) の 2 スポットを示した. P.P.C. (40 cm×40 cm) により分離した *Rf* 0.75 部は淡黄色細針状晶 mp 226—228° で塩化第 2 鉄反応, フラボン反応いずれも陽性であり, U.V.L. は褐色を呈する. 常法による加水分解液は Fehling 試液を還元し分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に一致する. 加水分解により黄色針状晶 mp>300° の aglycone と glucose を得る. Aglycone は mp 179—180° の acetate を与え apigenin (5,7,4'-trihydroxyflavone) triacetate mp 181° に一致する. したがって, aglycone は apigenin で *Rf* 0.75 部は apigenin-glucoside である. Apigenin-glucoside に cosmosiin (apigenin-7-monoglucoside) mp 226—227°⁹⁾ がある. *Rf* 0.75 部の配糖体と cosmosiin を比較するに P.P.C. *Rf* 値, UV スペクトル, IR スペクトル, 混融試験など全く一致する. *Rf* 0.6 部は淡黄色針状晶 mp 242—243° 塩化第 2 鉄反応, フラボン反応いずれも陽性であり, U.V.L. は褐色を呈する. 常法による加水分解液は Fehling 試液を還元し, 分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に一致する. 加水分解により黄色針状晶 mp>300° の aglycone と glucose を得る. Aglycone は mp 221° の acetate を与え luteoline (5,7,3',4'-tetrahydroxyflavon) tetraacetate mp 223° に一致する. したがって aglycone は luteolin で *Rf* 0.6 部は luteolin-glucoside である. Luteolin-glucoside の中で 7-glucoside¹⁰⁾ の諸性状がよく類似する. *Rf* 0.6 部の配糖体と luteolin-7-glucoside を比較するに P.P.C. *Rf* 値, UV および IR スペクトル, 混融試験など全く一致する. 以上によりナンテンハギには 2 種のフラボン配糖体を含み, 1 つは cosmosiin で, 他の一つは luteolin-7-glucoside であることを確認した.

実 験 の 部

Kaempferol-3-glucoside-7-rhamnoside (A) の単離およびその性状 6 月採集したソラマメの生葉 700 g を常法により MeOH 抽出を行ない抽出液を合して MeOH を回収したのち, 熱湯処理し, 順次 ether, AcOEt 抽出を行ない AcOEt 抽出エキスを少量の MeOH に溶解し, シリカゲルカラムクロマトグラフィーに付す. 最初 CHCl_3 , 次いで CHCl_3 -MeOH 混液の比率を順次変えて流出せしめる. 比率 17:3 で流出する流出液は 200 ml ずつ分画し, 溶媒回収後薄層クロマトグラフィー (展開溶媒: CHCl_3 : MeOH=3:1, 発色試薬: conc. H_2SO_4) でチェックしながら集める. 収量約 300 mg. MeOH 再結. mp 231—234°: FeCl_3 : 緑褐色, $\text{Mg}+\text{HCl}$: 橙赤色, U.V.L.: 褐色, Zircon-test¹¹⁾; 陰性, P.P.C. *Rf*: 0.59 (butanol: AcOH: H_2O =4:1:2 以下 4:1:2 と略記), 0.86 (60% AcOH 以下 60% と略記), 0.81 (30% AcOH 以下 30% と略記), 0.75 (15% AcOH 以下 15% と略記). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ): 267 (4.25), 353 (4.19). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}+\text{AlCl}_3}$ m μ (log ϵ): 274 (4.23), 300 (3.93), 345 (4.10), 397 (4.08). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}+\text{AcONa}}$ m μ (log ϵ): 267 (4.21), 353 (4.12). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}+\text{EtONa}}$ m μ (log ϵ): 268 (4.39), 395 (4.26). Anal. Calcd. $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{15} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C, 51.41; H, 5.44; H_2O , 5.72. Found: C, 51.70; H, 5.67; H_2O , 5.98.

A の加水分解 (i) 完全加水分解—A 100 mg を conc. HCl にて直火加熱し, 生ずる aglycone を MeOH より再結. 淡黄色針状晶 mp 276° 39.5 mg を得. FeCl_3 : 紫褐色, $\text{Mg}+\text{HCl}$: 橙赤色, U.V.L.: 黄色, Zircon-test¹¹⁾; 陽性. P.P.C. *Rf* 0.91 (4:1:2 kaempferol 0.91), 0.55 (60% kaempferol 0.55). 無酢-濃硫酸による acetyl 化物 mp 181°. 標品 kaempferol mp 276—277° と IR, 混融とも一致. Aglycone を除いた母液は常法により処理. P.P.C. *Rf* 0.47, 0.26 (4:1:2 rhamnose 0.47, glucose 0.26. 発色試薬: アニリンフタレート). 0.60, 0.35

7) L. Jurd, R. M. Horowitz, *J. Org. Chem.*, **22**, 1618 (1957).

8) H. Krug, B. Borkowski, *Pharmazie*, **20**, 692 (1965).

9) 中沖太七郎, 薬誌, **60**, 190, 502 (1940).

10) 中沖太七郎, 森田直賢, 薬誌, **80**, 1296 (1960).

11) L. Hörhammer, R. Hänsel, *Arch. Pharm.*, **286**, 425 (1953).

(butanol: pyridine: H_2O = 6:4:3 以下 6:4:3 と略記 rhamnose 0.60, glucose 0.35).

(ii) 部分加水分解——A 100 mg を 3% H_2SO_4 にて沸騰水浴上加熱溶解し、溶液が透明になればただちに H_2O を加えて急冷し、ether 抽出を行なう。Ether 抽出液を合し、充分乾燥したのち、ether を留去すれば黄色固形物 64 mg を回収する。MeOH 再結。黄色微細針状晶 mp 239—242°。FeCl₃; 緑褐色, Mg+HCl; 橙赤色, U.V.L.; 黄色, Zircon-test¹¹⁾; 陽性。P.P.C. Rf 0.78 (4:1:2 kaempferol-7-rhamnoside 以下 k-7 と略記 0.78), 0.70 (60% k-7 0.70), 0.43 (30% k-7 0.43)。UV $\lambda_{max}^{EtOH} m\mu$; 257, 267, 325。標品 kaempferol-7-rhamnoside mp 242—243¹¹⁾ と IR, 混融ともに一致。Aglycone を除いた母液は常法により処理。P.P.C. Rf 0.26 (4:1:2 glucose 0.26), 0.35 (6:4:3 glucose 0.35)。Osazone を生成するに mp 205° の osazone を得。標品 glucoosazone mp 208° と混融融点降下なし。

Cosmossin (B) と Luteolin-7-glucoside (C) の分離 6月採集したナンテンハギの生葉を常法により MeOH 抽出、抽出液を濃縮し熱湯処理後、順次 ether, AcOEt 抽出を行なう。AcOEt 抽出液の溶媒を留去すれば粗結晶が析出するからこれを熱湯再結。mp 210—220° で P.P.C. Rf 値 0.75, 0.6 (60%) の 2 スポットを示す。粗結晶は pyridine に溶解し、40 cm×40 cm (No. 54)¹²⁾ の沓紙にスポットし、風乾後、60% AcOH を展開溶媒として展開し、乾燥後 Rf 値 0.75 部、0.6 部を裁切してそれぞれ MeOH 抽出 Rf 0.75 部より淡黄色微細針状晶 mp 226—228° (B), Rf 0.6 部より淡黄色針状晶 mp 242—243° (C) を得。

(i) B の性状——淡黄色微細針状晶 mp 226—228° FeCl₃; 緑褐色, Mg+HCl; 淡紅色, 加水分解液は Fehling; 陽性。P.P.C. Rf; 0.63 (4:1:2 cosmosiin 0.63), 0.75 (60% cosmosiin 0.75)。UV $\lambda_{max}^{EtOH} m\mu$; 268, 337。Anal. Calcd. $C_{21}H_{20}O_{10} \cdot 2H_2O$: C, 55.96; H, 5.17; H_2O , 7.70。Found: C, 56.04; H, 5.10; H_2O , 7.88。標品 cosmosiin mp 226° との IR, 混融など全く一致。B を conc. HCl で直火加熱し生ずる aglycone を MeOH より再結。黄色針状晶 mp >300°, P.P.C. Rf; 0.94 (4:1:2 apigenin 0.94), 0.68 (60% apigenin 0.68)。無酢-濃硫酸による acetyl 化で mp 179—180° の acetate を得。標品 apigenin-triacetate mp 181° と混融, 融点降下なし。糖部は常法によりエキスとなし P.P.C. Rf; 0.26 (4:1:2 glucose 0.26), 0.35 (6:4:3 glucose 0.35)。Osazone を生成するに mp 205° の osazone を得。標品 glucoosazone mp 208° と混融, 融点降下なし。

(ii) C の性状——淡黄色針状晶 mp 242—243°。FeCl₃; 緑褐色, Mg+HCl; 橙赤色, 加水分解液は Fehling; 陽性。P.P.C. Rf; 0.43 (4:1:2 luteoline-7-glucoside 以下 lu-7 と略記 0.43), 0.60 (60% lu-7 0.6)。UV $\lambda_{max}^{EtOH} m\mu$; 257, 357。Anal. Calcd. $C_{21}H_{20}O_{11} \cdot 2H_2O$: C, 52.05; H, 5.00; H_2O , 7.44。Found: C, 52.31; H, 5.24; H_2O , 7.80。標品 luteoline-7-glucoside mp 249° との IR, 混融ともに一致。C を conc. HCl で直火加熱し生ずる aglycone を MeOH より再結。黄色針状晶 mp >300°。P.P.C. Rf; 0.82 (4:1:2 luteolin 0.82), 0.56 (60% luteolin 0.56)。無酢-濃硫酸による acetyl 化で mp 221° の acetate を得。標品 luteolin-tetraacetate mp 223° と混融, 融点降下なし。糖部は常法によりエキスとなし P.P.C. Rf; 0.26 (4:1:2 glucose 0.26), 0.35 (6:4:3 glucose 0.35)。Osazone を生成するに mp 205° の osazone を得。標品 glucoosazone mp 208° と混融融点降下なし。

謝辞 本研究報告に際し、御指導御鞭撻下さいました恩師、故中沖太七郎博士につつしんで哀悼の意を表します。種々御便宜、御援助下さいました K.K. 広貫堂塩井社長、村杉専務、御指導、御助言下さいました富山大学薬学部 森田直賢教授、清水岑夫助教授、元素分析を御願ひした同学部にあわせて謝意を表します。

12) 東洋沓紙 No. 54 を使用。