

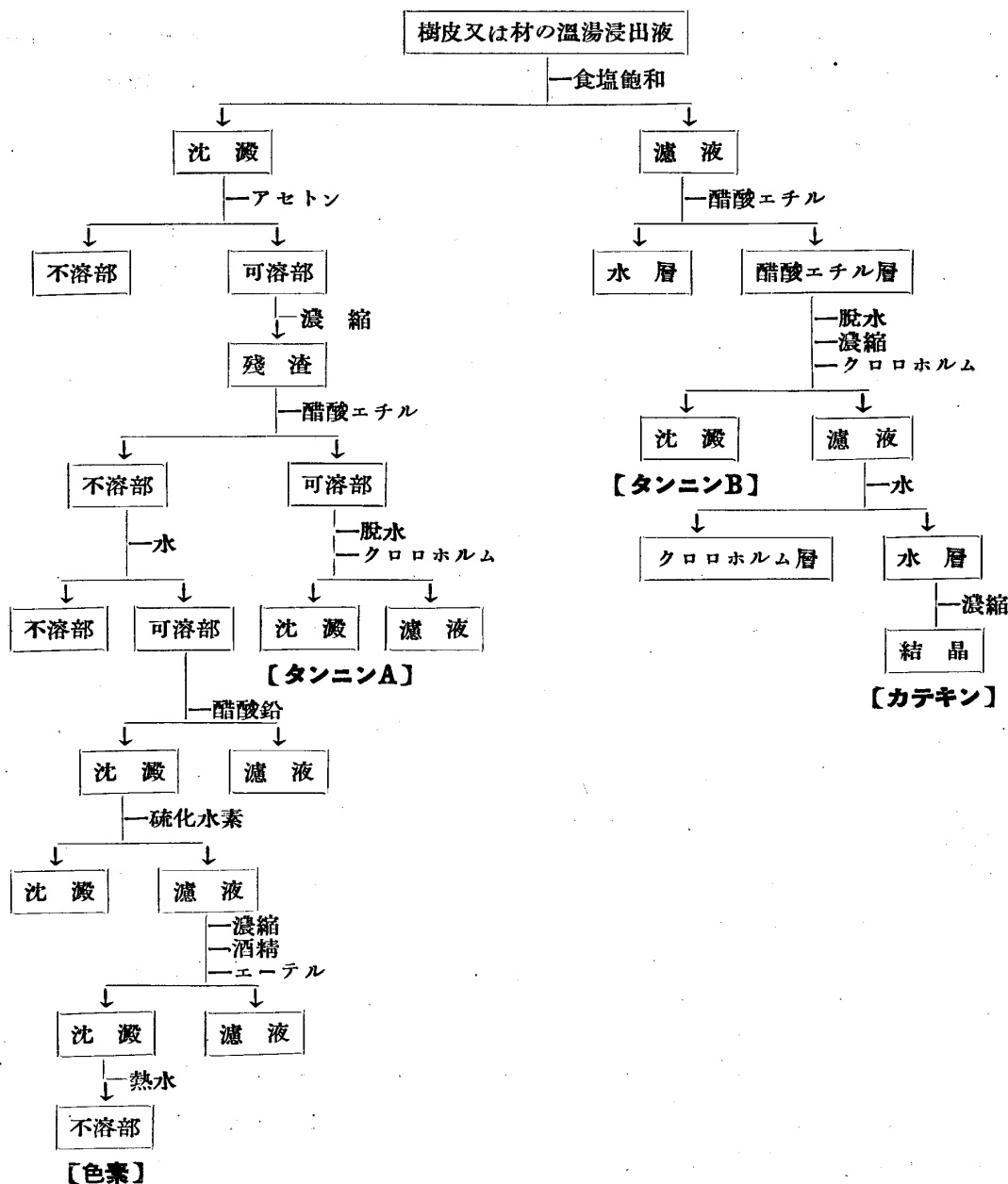
シャリンバイのタンニン質特に新しいカテキンに就て

教授 農學博士 西田孝太郎

I 緒 言

シャリンバイ (*Rhaphiolepis umbellata*) はバラ科に屬する灌木で鹿兒島、沖繩其他暖地の山野、海邊等に自生するが、最も多量に産する地方は奄美大島である。同地方に於ては此植物をテイチキと稱し、古來本場大島紬の染料植物に供して居る。

著者⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾は曩にシャリンバイの樹皮及び材中のタンニン質に就て研究したが、先づその分離に當つて採用した方法を示せば次表の通りである。



即ちかかる処理法によつて樹皮の2kgよりタンニンA1.0g, タンニンB22.8g, 色素22.9g, カテキン0.8g, を分離した. 之等の物質中タンニンBは吸濕性を有する帯灰色無定形の粉末にして, 灰分を含まず, 容易に水に溶解して淡黄色を呈する. 収斂性著しく, 水溶液はゼラチン液を沈澱し, 塩化第二鐵により初め綠色を呈し後汚色となる. 稀硫酸と共に加熱すれば褐色不溶性物質を生じ Stiasny⁽⁵⁾氏のフォルムアルデヒド反應の結果カテコールタンニンに屬し, 没食子酸を含まない. 以上の性質により シャリンバイタンニンは, Freudenberg 氏の分類に従えば縮合性タンニンに屬し, 酸或は酵素の作用により加水分解されないタンニンであることを知り得た. 又此タンニン10g を加里熔融に附した結果プロトカテキユ酸0.7g及びフロログルシン1.4gを得た. 更にタンニン10g の濃アルカリ分解によりフロログルシン1.05gを得た.

樹皮より分離した色素は濃赤褐色無定形の粉末で, 最早や水其他多くの有機溶媒に極めて溶け難く, 氷醋酸, 塩酸或は硫酸には全く不溶である. 而して其炭酸曹達溶液がタンニン類似の諸反應を與へること及び其加里熔融並に濃アルカリ分解成績體がタンニンのそれと同一物質なること等の一般性状により1種のプロバフェンにして此物質はタンニンの縮合によつて化生したものと解される. 尙シャリンバイタンニンは縮合性のものなることは前述の通りであるが, 此種縮合性タンニンは Perkin-Everest 兩氏の分類によればプロバフェン生成タンニンに屬する. それ故に此色素がフロバフェンなることは疑のない事實と思はれる.

樹皮より分離したカテキンは無色柱狀晶, 235°C附近にて分解, 塩化鐵反應は綠色, 冷水に難溶, 水溶液はゼラチン液を沈澱せず, ヴアニリン硫酸液により赤色沈澱, 塩酸フォルマリンにより白色沈澱, 中性醋酸鉛液により白色膨軟沈澱を生成, 元素分析C=61.69%, H=4.94%, 旋光度 $[\alpha]_D = -65^\circ$ (酒精), -57° (50%アセトン), にして l-Epicatechin⁽⁶⁾に一致する.

次にシャリンバイ (木質部) を試料とし, 樹皮の場合と全く同様に處理してタンニン質の分離を試みた結果, 材12kgよりタンニンA21.50g, タンニンB11.55g及びカテキン0.30gを得たが色素は全く之を分離し得なかつた. 而してタンニンA及びBは共に其性質や加里熔融の結果から樹皮タンニンと同様にカテコールタンニンに屬することを知り得た.

材カテキンは樹皮の l-エピカテキンとは異なる一新カテキンであると思はれた. 即ち材カテキンは熱湯に溶解するが冷水には極めて溶け難い. 無色針狀品をなし157°Cに於て熔融し, 之を粘土板上に塗布すれば光輝ある絹絲光澤を呈して薄片狀に附着する. 塩化鐵反應は赤色を呈し, ヴアニリンの濃硫酸溶液により赤色を現わし, ミロン氏試薬を加へて熱すれば橙赤色に着色する. 結晶を氷醋酸に溶解し之に濃硫酸1滴を添加すれば赤紫色を呈するが暫時にして褪色する. 結晶水13.89%を含み, 無水物分析の結果C=58.57%, H=6.70%, 等の數値を與へた. 旋光度測定の結果 $[\alpha]_D = +50^\circ$ (酒精), $+46^\circ$ (50%アセトン).

其後著者⁽⁴⁾は伐採直後のシャリンバイ材を試料とし其の5kgより前記同様の方法によつて新カテキン2.10gを分離し得た. 更にクロロホルムの入手難に鑑み, 此試薬を使用しないカテキン分離法を試みた. 即ち醋酸エチル抽出までは従來の方法と同様にし, 醋酸エチル溶液は脱水を行はず其儘

低温低壓下に濃縮し醋酸エチルを驅逐し去り、残渣を多量の温湯に溶解し、之に醋酸鉛を加へてタンニンを沈澱させ、其の母液に H_2S を通じて過剰の鉛を除去し、濾液を蒸發濃縮して放置すればカテキンの結晶を析出する。此結晶に就て呈色反應、融點、旋光度及び結晶水測定、元素分析等を行つた結果は從來の方法によつて得たものと一致することを知り得た。而して更に $M/1,000$ 及び $M/10,000$ のメタノール溶液に就て吸収スペクトル測定の結果、最大吸収 $2,880 \text{ \AA}$ 、 $2,760 \text{ \AA}$ にしてベンゼン核 2 個以上の存在が窺はれ、又 $2,500 \text{ \AA}$ 附近のカーブより OH 基の存在が推知され、カテキン骨格が推察されたのである。又試料の加里熔融實驗を行つた結果、塩化鐵反應が綠色を呈し、苛烈な刺戟味を有する無色柱狀の結晶 ($m. p. = 104^\circ C$) を得たが、此の物質は恐らくブレンツカテキンであろうと推定した。

以上の實驗結果に徴するにシャリンバイの材より分離したカテキンは從來未知の一新化合物なるべきことは疑ひない所である。仍て著者は引繼ぎこのカテキンに關する精査を行つたので、茲に其後の結果を報告することにした。今回行つたカテキン分離法はクロロホルムを使用しない方法によつたのであるが、其結果從來のものと同化合物は得られずして結晶形、結晶水、呈色反應等は前に分離したものと一致したが、融點、分析値等を異にする化合物を得た。而して兩者が如何なる關係にあるかは不明であるが、少くとも酸化還元等の轉移物關係ではないらしい。著者は從來分離したカテキンをカテキン A、今回得たものをカテキン B と呼んで兩者を區別し度いと思う。

I 實驗の部

[A] カテキン B 分離法

鹿兒島縣櫻島産のナガバシャリンバイを 5 月に伐採し、5 日後に剥皮した材を機械を使用して薄片となし、その 5 kg を採り水を加えて $65^\circ C$ 前後に 1 時間保つて浸出液を作り、更に同様にして尚 1 回浸出し、全浸出液を集め之に食塩を加へて飽和せしめた。次に食塩沈澱を濾別し、濾液を低温低壓下に濃縮して析出する食塩を除き、其の容量を減じた後醋酸エチルを以て振盪抽出すること 5 回、全醋酸エチル層を減壓下に乾涸せしめた後残渣を多量の温湯に溶解し、之に醋酸鉛を加へてタンニンを沈澱させ、其の母液に H_2S を通じて過剰の鉛を除去し、濾液を蒸發濃縮した後激しく攪拌して放置すれば結晶を析出する。1 回再結後の收量 1.7 g

[B] カテキン B の性質

結 晶：無色針狀晶、冷水難溶、粘土板上に塗布すれば絹絲光澤を呈し薄片狀に附着する。

呈色反態：塩化鐵反應赤色。濃硫酸には濃赤色に溶解し暫時にして血赤色となる。濃硝酸には濃赤色に溶け暫時にして橙赤色を経て黄色となる。濃苛性加里液を加へて熱すれば赤色を呈する。

融 點： $112 \sim 113^\circ C$ 。

結 晶 水：眞空内無水磷酸上 $100^\circ C$ に 5 時間乾燥して測定。

0.2840g Sub, 0.0393g H_2O , 13.84% H_2O

元素分析：眞空内無水磷酸上 $100^\circ C$ に 5 時間乾燥して測定。

Sub.(mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O(mg)	C(%)	H(%)
4.410	9.080	2.690	56.15	6.82
3.355	7.000	2.080	56.90	6.94

分子量：真空内無水磷酸上100°Cに5時間乾燥した試料に就て、秋谷⁽⁷⁾氏によるBarger法の變法によつて分子量を測定した。先づ豫備實驗としてサリチル酸に就て實驗した結果よく理論數と一致した。仍て試料に就て實驗したが、溶媒としてはアセトン、メタノールの等量混合物を用ひ、標準物質としてアゾベンツォールを使用した。又試料の濃度を4%として21°Cに於て實驗を行つた。其結果次表の如く試料の分子量は350と400との間に於て、平均値を採れば375となる。而して前記の分析結果より計算すればC₁₈H₂₄O₉近似の分子式が得られる。

毛管番號	標準液 (Mol)	M. G.	液長(mm) 0時間	1時間	15時間	17時間	20時間	22時間	増減
1	0.160	250	8.85	8.80	9.00	9.20	9.40	9.50	+
2	0.133	300	8.75	8.75	9.00	9.10	9.00	9.00	+
3	0.114	350	9.55	9.60	9.85	9.85	9.85	9.90	+
4	0.100	400	8.80	8.75	8.65	8.65	8.50	8.30	-
5	0.088	450	8.10	8.05	8.05	8.05	7.90	7.80	-
6	0.080	500	8.60	8.60	8.55	8.50	8.35	8.30	-
7	0.072	550	9.65	9.55	9.50	9.55	9.40	9.30	-
8	0.066	600	8.00	7.90	7.80	7.80	7.65	7.50	-

酸分解：試料に塩酸を加へて加熱すれば分解物はフェーリング液を還元する。即ちベルトラン法によつて、還元された銅量を測定した結果は次の如くである。

試料0.3815gに12.5% HCl 40 C.C.を加えて5分間煮沸した後100 C.C.に充し、其20 C.C.(0.0763g 試料)を採りベルトラン法により定量した結果45.4mgの銅を還元した。次に残りの分解液は醋酸エチルを以て充分振盪して溶解物を除き、水層に就て同様に還元銅を測定した結果、試料0.0763gに對し36.5mgの銅を得た。而してカテキンBの酸分解によつて生成する還元性物質の本態に就ては試料が少なくて今回精査することが出来なかつたが、カテキンAに就て行つた實驗結果からすればブレンツカテキンではないかと思はれる。

■ 要 約

著者は試料の異なるシャリソンの材に就て、全く同様な方法による2回の實驗を行つて夫々2種の異つた新しいカテキンを單離した。而して此2新カテキンをカテキンA及びカテキンBと呼ぶことにした。今之等カテキンA及びBの性質を比較すれば次の如くである。

(1) 結 晶：カテキンA及びBは全く等しい結晶形を呈する。即ち無色針狀結晶筈狀集合をなし、冷水に極難溶、熱水に易溶、粘土板上に塗布すれば光輝ある絹絲光澤を呈して薄片狀に附着する。

(2) 呈色反應：カテキンA及びBは全く同様の呈色反應を與える。即ち塩化鐵を添加すれば赤色を呈し、バニリン硫酸によつても赤色を現はし、ミロン氏試薬を加ふれば橙赤色に着色する。而して醋酸鉛を加ふるも沈澱を生じない。

(3) 融 點：カテキンA=157~158°C. カテキンB=112~113°C.

(4) 結 晶 水：カテキンA=14.10%, カテキンB=13.84%.

(5) 元素分析：分析結果の平均値を示せば次の如くである。

カテキンA(C=58.44%, H=6.74%) カテキンB(C=56.53%, H=6.93%)

(6) 旋 光 度：50%アセトンを溶媒として測定した結果は次の通りである。

カテキンA($[\alpha]_D$)=+46°~47°

(7) 吸収スペクトル：メタノール溶液に就て測定した結果カテキンAの最大吸収は次の通りである。2880 Å, 2760 Å

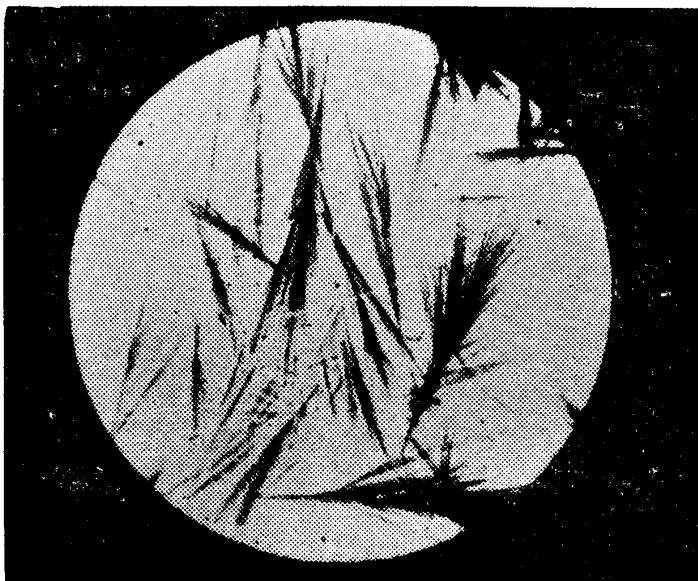
(8) 分子量及び分子式：カテキンBに就て測定した分子量は平均375である。而して分子式を $C_{18}H_{24}O_9$ と推定する。

(9) 分解生産物：カテキンAは加里熔融によつてブレンツカテキンを生成し、カテキンBは塩酸分解によつてフェーリング氏液を還元する物質(ブレンツカテキンと推定)を與へた。

上記の様な實驗成績の要約より考察すれば、著者が單離したカテキンA及びBは互に全く異つた物質であつて、而も從來未知の新カテキンであると云い得る。其詳細の研究は今後譲り度いと思ふ。

文 献

- (1) 西田孝太郎：農藝化學會誌，17(昭和16年)863.
- (2) 西田孝太郎：學術協會報告，17(昭和18年)231.
- (3) 西田孝太郎：農藝化學會誌，18(昭和17年)912.
- (4) 西田孝太郎：農藝化學會誌，19(昭和18年)781.
- (5) Stiasny: Gerber (1905) 187.
- (6) Freudenberg u. Purrmann: Ber. 56 (1923) 1185.
- (7) 秋谷 七郎：藥學雜誌，57卷，11號.

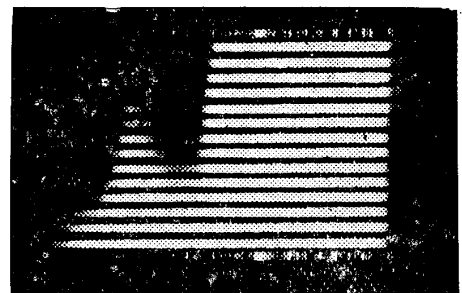


寫 眞 1. カテキンA寫眞

2. カテキンAの

吸収スペクトル

(メタノール溶液 M/10,000)



Résumé

On the Tannin Substances, especially new
Catechins of *Rhaphiolepis umbellata*.

Kôtarô Nishida.

From the different samples of barked wood of *Rhaphiolepis umbellata*, two kinds of catechins were isolated by repeating the same experiment. One of these catechins was named catechin A, and the other was named catechin B.

Compared with the properties of two catechins, the following results were obtained.

	Catechin A	Catechin B
Crystall:		
Colour	Colourless,	"
Form	Needle-shape,	"
Aggregation	Bunchy agg.	"
Solubility	Easily soluble in hot water, but difficult in cold water.	"
Lustre	Silky lustre and thin fragment. (On the clay-plate).	"
Colour reaction:		
FeCl ₃	Red	"
Vanillin-H ₂ SO ₄	Red	"
Millon's reagent	Orangish red	"
Pb-acetate	No precipitate	"
Melting point:	157~158°C	112~113°C
Water of Crystallization:	14.10%	13.84%
Elemental analysis:	C = 58.44% H = 6.74%	C = 56.53% H = 6.93%
Rotatory power (Solvent: 50% aceton).	$[\alpha]_D = +46 \sim 47^\circ$	—
Absorption spectrum: (Solvent: Methanol).	Max. absorption 2,880Å 2,760Å	—
Mol. weight: (Barger's method).	—	375
Mol. formula:	—	C ₁₈ H ₂₄ O ₉ (?)
Decomposition Product by Potash-fusion or hydrochloric acid.	Pyrocatechin	Some substance which reduce Fehling's solution. (presumed as pyrocatechin).

Judging from the above results, Catechin A and B, which have been isolated by author, are distinctly different and entirely new kinds, previously unknown.