

ゴモジュ (*Viburnum suspensum*) のフラボン配糖体について

著者	長谷 綱男, 中谷 宗弘
雑誌名	鹿児島大学理学部紀要. 数学・物理学・化学
巻	9
ページ	59-63
別言語のタイトル	The Flavonoid Glycosides of the Leaves of <i>Viburnum suspensum</i>
URL	http://hdl.handle.net/10232/00003968

ゴモジュ (*Viburnum suspensum*) のフラボン配糖体について

長谷 綱 男*・中 谷 宗 弘*

(1976年9月30日受理)

The Flavonoid Glycosides of the Leaves of *Viburnum suspensum*

Tsunao HASE and Munehiro NAKATANI

Abstract

The flavonoid components of the leaves of *Viburnum suspensum* were investigated. Two glycosides of quercetin were isolated, and identified as quercitrin (quercetin-3-O- α -L-rhamnoside) [II] and hyperin (quercetin-3-O- β -D-galactoside) [III] by spectral data.

ゴモジュ (*Viburnum suspensum*) はガマズミ属 (*Viburnum*) に属する。一般にガマズミ属の植物は熱、加圧あるいは空気酸化で生葉が褐色変化するものが多くその原因物質についての報告はあるが¹⁾ ゴモジュについての報告はない。ゴモジュの葉も容易に褐色変化する、且つ苦い。その苦味成分 [A], [B] を単離する過程で、フェノール性成分で褐色変化をおこし、未だ報告されていない [I] も単離した²⁾。同時にフラボン類の存在が明らかになったのでその検索も行なった結果2種のフラボン配糖体を得た。それ等がクエルシトリン (クエルセチン-3-O- α -L-ラムノシド) [II]³⁾ とヒペリン (クエルセチン-3-O- β -D-ガラクトシド) [III]⁴⁾ であることを明らかにしたので報告する。本邦産のガマズミ属の植物からフラボン類が得られたのはこれがはじめてであると思われる。

諸成分の単離は実験の部に示す通りであるが、最終的にはいずれもシリカゲルクロマトグラフィによって単離された。

[II] mp 176-178°C は $C_{21}H_{20}O_{11} \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$ の分子式をもち、塩化鉄 (III) およびマグネシウム-塩酸の反応は陽性で又 Molish 反応を呈する。IR スペクトルでは 3340, 1657, 1605, 1565, 1500 cm^{-1} にフラボン類の特徴ある吸収を示し、又 λ_{max} は 257 (ϵ 21,000), 265 (s, ϵ 20,000), 304 (s, ϵ 8,000) 350 (ϵ 15,000) nm であってこれも又フラボン類に特有である⁵⁾。アセチル化物は結晶しないが、すべての水酸基はアセチル化され、その NMR は 0.90 ppm ($d, J=6.0$ Hz) に $-CH-CH_3$ と考えられる 3H の吸収があり、1.99~2.23 ppm には3つの糖のアセチルメチルと思われるシグナルがある。更に 2.33~2.43 ppm には4つの芳香族アセチルメチルを示す吸収がある。酸による加水分解で [II] はクエルセチンと L-ラムノースを与える、

* 鹿児島大学理学部化学科 Department of Chemistry, Faculty of Science, Kagoshima University, Kagoshima, Japan

[III] m. p 238°C, $C_{21}H_{20}O_{12} \cdot H_2O$ は塩化鉄 (III) 反応, マグネシウム-塩酸反応および Molish テストは [II] と同じである。又 IR スペクトルも 3500~3400, 1660, 1605 1555, 1500 cm^{-1} にフラボン類の吸収を示し, λ_{max} 258 (ϵ 27, 800), 266 (s, ϵ 23, 000) 305 (s, ϵ 10, 000), 363 (ϵ 21, 000) nm で [II] と極めてよく似ている。オクタアセテートの NMR スペクトルは糖のアセチル吸収4つが 1.95~2.20 ppm にあり, 芳香族アセチル吸収は 2.33~2.43 ppm に4つある。0.90 ppm のシグナルはなく, 糖のメチンプロトンも [II] と異なっている。

[III] は加水分解によってケルセチンと D-ガラクトースを与える。

以上の事から [II] はケルセチン-L-ラムノシド, [III] はケルセチン-D-ガラクトシドである事は明かであるが, 糖の結合位置については紫外吸収スペクトルにより明かにされた。即ち図1において示されている様に, [II], [III] およびルチン⁵⁾ のⅡバンド (260-280nm) 吸収はエタノール中においても, 酢酸ナトリウムを加えて測定した時のシフトの状態もよく一致している。この事は [II], [III] は共にルチンと同じくケルセチンの3位で糖結合している事を示している。

更に文献³⁻⁶⁾ に見られる融点, 紫外可視吸収, IR 吸収スペクトルなどのデータとよく一致している事から [II] はケルシトリン (ケルセチン-3-O- α -L-ラムノシド) であり, [III] はヒペリン (ケルセチン-3-O- β -D-ガラクトシド) であることが確認された。

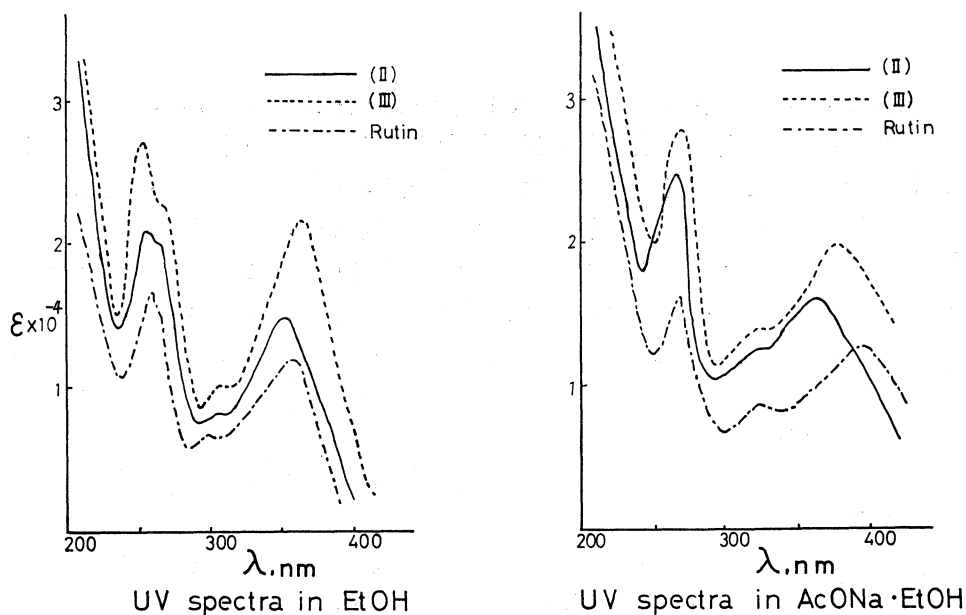


図 1

実 験 の 部

赤外吸収スペクトルの測定は島津自記分光光度計 IR-27 型を用いた。紫外可視吸収スペクトルは日立 124 型ダブルビーム分光光度計によった。又 NMR スペクトルは日本電子 JNH-MH-60 型により測定し, 内部標準としてテトラメチルシランを用い溶媒は $CDCl_3$ で, δ_{ppm} で表わした。

1 成分の抽出, 単離

鹿児島大学構内で得られたゴモジュの生葉 1.5kg をメタノール 1.6l で一週間冷浸する。メタノールを減圧で溜去した後エーテルで連続抽出 (エーテル可溶部からはウルソール酸が得られた), ついで酢酸エチルで一週間連続抽出する。酢酸エチル抽出液を減圧で 1/10 に濃縮する。沈澱を除き, 溶液を乾固する。残留物をクロロホルムに溶解すると可溶部分と不溶部分に分けられる。可溶部分を減圧で蒸発乾固すると 5g の残留物をのこす。この部分には苦味成分 [A] [B] と芳香性成分 [I] が含まれている。

さきの酢酸エチル溶液を濃縮した時の沈澱と酢酸エチル可溶でクロロホルムに不溶の部分と合わせ (16g) 10% のメタノールを含むクロロホルムで温時抽出すると約 10g の可溶部分が得られる。塩化鉄 (III) 反応は緑褐色, マグネシウム-塩酸で赤桃色を呈することからこの部分にフラボノイド成分の存在することが明かになったので, 50 倍量のシリカゲルを用い, 10% メタノール-クロロホルムを溶出溶媒として分離を行なった。

区分	溶出溶媒	溶出量 ml	収量 mg	含有成分
(1)	10%メタノール クロロホルム	300	900	[A], [B], [I]
(2)	"	250	450	
(3)	"	750	1,350	
(4)	"	500	400	
(5)	"	1,000	650	
(6)	"	1,000	350	
(7)	"	1,000	700	[II] [III]
(8)	"	1,000	400	
(9)	"	1,000	少量	
(10)	メタノール	500	1,500	

区分 (2)~(5) はさきのクロロホルム可溶部と合わせて更にクロマトグラフィーを行ない [A], [B], [I] を分離したが, ここでは分離については省略する。区分 (7) のみにおいてフラボノイドの存在を示す諸反応が見られるのでこれを蒸発乾固し, 残留物にクロロホルムを加えて (100ml) 常温で放置すると不溶部分は徐々に結晶化し, 500mg の粗結晶が生じる。粗結晶を濾別し, 10ml のメタノールに溶かして冷所に放置すると結晶 (210mg) が得られ, メタノールより再結晶すると mp 176-178°C (文献値 176~179°C および 180~182°C)³⁾ の針状晶 [II] を得る。

はじめのメタノール母液を 1/4 に濃縮し 1 週間放置すると徐々に黄色結晶が析出する。メタノールから再結晶すると 80mg の mp 238°C (文献値 238°C⁴⁾) の結晶 [III] を得る。

2.1 [II] について

[II] の塩化鉄 (III) 反応はメタノール中で緑色で, 水を加えると緑褐色となる。マグネシウム-塩酸で赤桃色, 濃硫酸で黄色を呈す。

分析値 C; 52.97% H; 4.96%

$C_{21}H_{20}O_{11} \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ としての

計算値 C; 53.03% H; 4.84%

ν_{\max} 3340, 1657, 1605, 1565, 1500, 1300, 1060, 915, 885, 810 cm^{-1}

λ_{\max} (エタノール) 257(ϵ 21,000) 265(s, ϵ 20,000) 304(s, ϵ 8,000) 350(ϵ 15,000) nm

λ_{\max} (酢酸ナトリウム-エタノール) 268(ϵ 25,100) 324(ϵ 12,800) 363(ϵ 17,000) nm

常法によりピリジンと無水酢酸でアセチル化すればヘプタアセテート(結晶せず)に相当する化合物が得られる。

ν_{\max} OH 吸収なし, 1796, 1770, 1645, 1637, 1502, 1205 cm^{-1}

δ_{ppm} 0.90 (3H, *d*, $J=6.0$ Hz), 1.99-2.13 (3H \times 3, *s*), 2.33~2.43 (3H \times 4, *s*) 3.33 (1H, *b*) 4.62~5.48 (3H) 5.73 (1H, *d*, $J=1.5$) 6.93 (1H, *d*, $J=2.5$) 7.40 (1H, *d*, $J=2.5$) 7.53 (1H, *d*, $J=9$) 7.90 (1H, *s*) 8.06 (1H, *d*(*b*), $J=9$)

2.2 [II] の加水分解

45 mg の [II] を 2N 硫酸に溶かし (20 ml) 2 時間環流する, 冷後黄色沈澱 (29 mg) を濾別する。この黄色沈澱は 10% 含水メタノールから再結晶すると mp 300°C 以上の針状晶を与える。

分析値 C; 53.66%, H; 4.03%

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ としての

計算値 C; 53.27%, H; 4.14%

この結晶はケルセチンの標品と IR スペクトルは完全に一致した。又アセチル化物 mp 202~204°C はケルセチンのペンタアセテートと混融, IR スペクトルによって同定された。

黄色沈澱を除いた水溶液は炭酸バリウムで中和し, 硫酸バリウムを濾別してから, 濾液を乾固し残留物を 0.5 ml の無水メタノールに溶かし不溶物を濾別する。濾液を乾固して残留物を再び無水メタノールと処理する。これを更に 1 回繰り返して, 最終的に得られる残留物は 11 mg である。ペーパークロマトグラフィ⁷⁾ の R_f 値は 0.53 で L-ラムノースと一致する。この糖部分を常法にしたがって酢酸ナトリウムとフェニルヒドラジン塩酸塩からオサゾーンとすると, mp 177°C のオサゾーンが得られ, L-ラムノサゾーンと一致することが認められた。

3.1 [III] について

[III] の塩化鉄 (III) 反応はメタノール中で緑で, 水を加えても色は変化しない。マグネシウム-塩酸で赤桃色, 濃硫酸で黄色を示す。

分析値 C; 52.12%, H; 4.59%

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ としての

計算値 C; 51.87%, H; 4.78%

ν_{\max} 3500~3400, 1660, 1605, 1555, 1502, 1093, 1080, 821, 795 cm^{-1}

λ_{\max} (エタノール) 258(ϵ 27,000) 266(s, ϵ 23,000) 305(s, ϵ 10,000) 363(ϵ 21,000) nm

λ_{\max} (酢酸ナトリウム-エタノール) 272(ϵ 25,000) 323(ϵ 13,200) 375(ϵ 16,000) nm

常法によりピリジンと無水酢酸でアセチル化すればオクタアセチル化物を与える。

ν_{\max} OH 吸収なし 1796, 1768, 1645, 1630, 1500, 1212 cm^{-1}

δ_{ppm} 1.95~2.20 (3H \times 4, *s*), 2.33~2.43 (3H \times 4, *s*), 3.70 (3H), 5.16~5.50 (4H, *b*) 6.93 (1H, *d*, $J=2.4$), 7.43 (1H, *d*, $J=2.4$) 7.47 (1H, *d*, $J=9.7$), 8.10 (1H, *s*) 8.15 (1H, *d*(*b*), $J=9.5$)

3.2 [III] の加水分解

23mg の [III] を 10ml の 2N 硫酸で 2 時間加水分解し、冷却すると 16mg の黄色沈澱を生ずる。この沈澱を濾別し、10% 含水メタノールから再結晶すると mp 300°C 以上の黄色針状晶を得る。これは IR スペクトルによりケルセチンと同定された。

濾液は蒸発乾固して、2.2 の実験と同じ様に処理すると 6mg のシロップが得られる。ペーパークロマトグラフィー⁷⁾ の Rf 値は 0.36 で D-ガラクトースと一致する。このシロップはメタノールから結晶化し、再結晶すると mp 166-168°C の結晶となる。混融、IR スペクトルより D-ガラクトースと一致することが認められた。

文 献

- 1) H. Imaseki 植物学雑誌 **72**, 316(1959)
- 2) 長谷綱男 日本化学会中国四国・九州支部合同大会 (1975 年) 一部発表
- 3) ケルシトリンの文献は多いが a) 中村晴吉, 太田達男, 福地言一郎 薬誌 **56**, 441(1936) b) 河野信助, 古田重子 **78**, 1302(1958)
- 4) ヒベリンについても文献は多い, 一例のみをあげる a) 川口利一, 金基禹, 松下維光 薬誌 **59**, 44 (1939) ケルシトリン, ヒベリンの合成による構造確定は, b) L. Hoerhammer, H. Wagner, H.G. Arndt, H. Kraemer and L. Farkas, Tetrahedron Letters, **1966**, 567
- 5) J.B. Harborne, T.J. Mabry and H. Mabry, "The Flavonoids" Chapman and Hall London (1975) P. 48
- 6) T.J. Mabry, J. Kagan and H. Roser, Phytochemistry, **4**, 177 (1965)
- 7) ペーパークロマトグラフィーは n-BuOH; 水: 酢酸=4: 2: 1 の混合溶媒を用いた