

# カラコギカエデの葉の成分に就て 第1報<sup>1</sup>

## On Chemical Components in the Leaves of *Acer aizuense*

辻村みちよ (Michiyo Tsujimura)

Laboratory of Food Chemistry, Faculty of Home Economics,  
Ochanomizu University

### Résumé

For studying tannin substance contained in the leaves of *Acer aizuense*, the author applied the paper chromatography as a preliminary step.

Two spots were detected with crude tannin extracted from leaves. One of the spots was recognized to agree with the spot by the colourless needle crystal obtained from crude tannin. Another spot was recognized to be given by gallic acid taken out of the decomposition product of the crystal (see Fig. 1).

Quercetin was also obtained from the mother liquor of the crude tannin.

カラコギカエデ *Acer aizuense* Nakai の葉の浸出液が染色用になるというので、その成分の研究に着手した。材料は長野県菅平の産で採取時期は8月22日である。この類の研究には、以前 Korean maple tree について A. G. Perkin と Y. Uyeda との報告<sup>1)</sup>がある。

著者はかつて緑茶の単寧物質を研究して、単寧物質の結晶3種類と結晶しがたいものとを分離した<sup>2)</sup>。その以前茶の単寧物質は1種類であるかの予想に於いて研究されていたので、その研究結果には論争が多かつたのである。

近年 paper chromatography による研究が発達した<sup>3)</sup>。この方法によつて緑茶の単寧物質を研究して見ると、明かに4種の物質の存在を知り得るのである<sup>4)</sup>。それに著者が単離し得たものを配合すると、合致を見るのである。それで今回カラコギカエデの成分研究に際し、予備的或は証明的研究に paper chromatography を採用せんとしたのである。

まずカラコギカエデの葉の浸出液より得た粗単寧に就いてこの方法により研究すると、2種の物質の存在が spot によつて明らかに示される。次にその粗物質を精製して白色結晶 (m. p. 167°) を得る。この結晶を同方法により研究すると、前に示された spot の一方の物質に一致する。さらにその結晶を加水分解すると、その中から gallic acid が得られ、同じく paper chromatography によれば、これから得た spot は初めの粗単寧の spot の他の一つに相当する。精製途中の物質も何であるか明らかになつた。すなわち

1 Contribution from Department of Food & Nutrition, Faculty of Home Economics, Ochanomizu University, No. 1

paper chromatography の適用は研究の方向を明らかにし、得た物質の証明に役立つ。

なお、単寧物質と分離した母液から quercetin の黄色結晶を得た。

上田氏等の Korean maple tree の tannin との比較等については、更に後に報告する。

## 実 験

1. カエデ単寧の paper chromatography による研究 カエデの葉から抽出した粗単寧、並びにこれから分離精製した結晶、及び操作中の fraction について、その paper chromatography を行い、なお比較のため同時に gallic acid, tannic acid, pyrogallol を取扱つた。

試料：種類	カエデ 粗 Tannin	カエデ Tannin 精製結晶	Fraction A	Fraction B	Tannic acid	Gallic acid	Pyrogallol
試料 mg	1	1.4	4.0	1.4	10	20	1.0
溶媒 cc	0.08	0.112	0.16	0.112	0.04	0.116	0.04
濃度 %	1.25	1.25	2.5	1.25	2.5	2.5	2.5

溶媒 50% alcohol. 直径 6 mm  
の原点に 2 回つける。

溶媒水. 直径 6 mm  
の原点に 1 回。

濾紙： Chromatogram No. 2, 20 cm × 22 cm

展開剤： n-butanol : acetic acid : water, 4 : 1 : 5, 20 cc

気温： 27°C

展開時間： 4 時間 26 分

呈色： 1% 鉄明礬溶液

結果： 試料	Solvent front cm	Spot cm	Rf
tannic acid	17.7	11.1	0.63
gallic acid	17.7	10.8	0.61
カエデ tannin II 精製結晶	17.6	8.7	0.49
カエデ tannin I 粗製結晶	17.4	{ 10.5 8.1	{ 0.60 0.47
fraction A	17.2	8.1	0.47
fraction B	17.3	7.9	0.46
pyrogallol	17.4	12.75	0.73

$$\left[ R_f = \frac{\text{Spot cm}}{\text{Solvent front cm}} \right]$$

2. カラコギカエデの葉より単寧物質の分離 カラコギカエデ *Acer aizuense* Nakai の葉を採取して直ちに風乾する。その乾燥材料を本実験の試料として用いた。

乾燥した葉を熱湯で 3 回浸出し、これを濃縮する。この液を醋酸エーテルで分液漏斗を用いて浸出分離し、減圧を以て蒸発し、これを水を以て流出して放置貯蔵すると、結晶状物質が母液から分離する。300 g の乾燥葉から 12-13 g ほど得られる。これが paper chromatography に用いた材料の粗製単寧 I に用いたもので、2 種の spot を示す。

これを精製するには、熱湯浸出を繰返して得た材料を乾燥して、エーテル、ベンゾールで洗い、メチルアルコールにとかし、骨炭を加えて漏過し、水を加えて放置すると、結晶が得られる。場合により再結を繰返す。白色針状結晶 (m. p. 167°) が得られる。

熱湯にとけにくい部分は、稀硫酸を加えて water bath 中に 30 分ぐらい熱し、冷却後遠

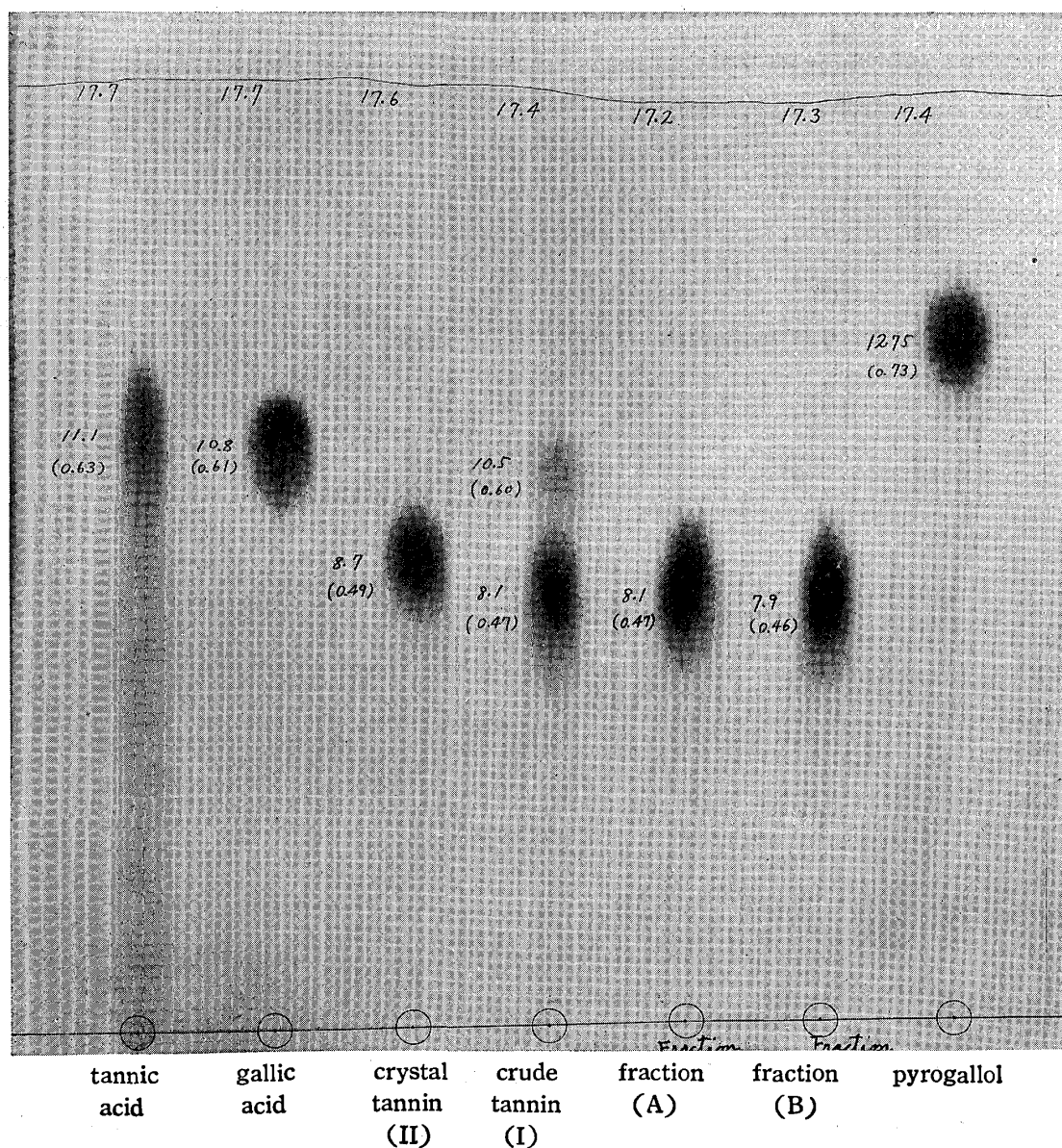


Fig. 1

心分離して冷水にて洗いたるものにつき、上の方法を適用すれば、同様の結晶が得られる。この物質の分析結果は次の通りである。

試料 mg	H <sub>2</sub> O mg	CO <sub>2</sub> mg	H%	C%
3.729	1.500	6.500	4.50	47.57
3.760	1.513	6.559	4.51	47.60

この物質が写真の説明に於ける II で、カラコギカエデの精製結晶単寧で粗単寧の spot の下位のものに相当する。塩化第二鉄による呈色：藍色。

3. 結晶単寧の分解 精製結晶単寧を 5% 硫酸を以て water bath 中にて heat するも加水分解しにくき故、直火により heat する時は、直ちに分解する。この分解物中より m. p. 237° の結晶が得られる。塩化第二鉄により藍色を呈し、gallic acid と混融によつて融点の降下を認めない。すなわち、gallic acid が得られたのである。paper chromatography によつても gallic acid なることが明らかであり、それが粗単寧の spot の上位のものに相当する。

粗単寧の中には、結晶単寧とその分解物である gallic acid の存在を、その二つの spot によつて知り得られるのである。結晶単寧の構造等については、なお研究の上報告するつもりである。

4. 黄色色素の分離 カラコギカエデの葉の浸出液から単寧物質を分離した母液を加水分解して、エーテルで分液漏斗を以て振盪分離した浸出液を、蒸発して得たる黄緑色々素を精製し、その融点を測定したが、高温であるので、そのアセチル誘導体をつくつた。すなわち、acetic acid anhydride と anhydrous sodium acetate により water bath 中にて醋化した。水に投じて放置し、濾過して濾紙上物を乾かし、メチルアルコールにて洗い、メチルアルコールを加え、熱漏斗によりて濾過し放置すれば、結晶 (m. p. 196°) を得る。

分析結果: 検体 mg	H <sub>2</sub> O mg	CO <sub>2</sub> mg	H%	C%
3.048	1.080	6.543	3.97	58.58
4.128	1.433	8.868	3.88	58.62
	C <sub>15</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (OCOCH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>		3.94	58.57

緑茶より分離したる quercetin のアセチル誘導体と混融するも、融点降下せず、すなわち、ここに得たるは quercetin である。

本研究に御協力下さつた滝野慶則氏に厚く謝意を表する。

## 文 献

- 1) Perkin, A. G. and Y. Uyeda: J. C. S. 66: (1922)
- 2) Tsujimura, M.: Sc. Pap. I. P. C. R. 10: (1929) 252  
 ———: ibid, 14: (1930) 64  
 ———: ibid, 15: (1931) 155  
 ———: ibid, 24: (1934) 149  
 ———: ibid, 26: (1935) 186  
 ———: ibid, 38: (1941) 487
- 3) Wender, S. H.: Science 287: (1949) 109
- 4) Bradfield, A. E.: Biochimica et Biophysica Acta 4: (1950) 441