

嶋野武・野村新太郎：マンサク樹皮成分に就て⁽¹⁾

Takeshi Shimano and Shintaro Nomura:

Constituents in the Bark of *Hamamelis japonica* Sieb. et Zucc.

マンサク科に属する植物の樹皮中にベルゲニンの存在が予想され興味ある問題とされていたので著者等はマンサク *Hamamelis japonica* Sieb. et Zucc. の樹皮について検討した。然し原材料に対し0.001% 弱の得量を有する一針状晶はベルゲニンの如く一度泡沸熔融後固結することなく mp. 145° を示し、結晶水を含み、塩化第二鉄溶液により淡黄緑色を呈するからベルゲニンではないと見られる。他の成分としてはクエン酸 mp 154° 蔞酸 mp 189.5° を得た、タンニンの含量は約3.5% で mp 105° を示す。これと没食子酸、五倍子、タンニン酸（日本薬局方）タンニン酸（メルク）とにつき各種の試薬に対する反応を比較するに、鉄明礬、臭素水、亜硝酸に対して局方タンニンと殆ど同様な反応を示したのでピロガロール系タンニンと推定される。このタンニンを塩酸で分解すると没食子酸を得る。これをメチル化すれば無色柱状結晶のトリメチル没食子酸 mp 168° を得、マンサクタンニンを同じくメチル化しメチルタンニン mp 164° を、又ピリヂンを溶媒としてアセチル化しアセチル化物 mp 135° を得た。硫酸により分解してエラール酸、没食子酸、糖、タンニン残渣を定量したが、五倍子タンニンでは10倍量の0.5% 硫酸を用い100°C で72時間加熱分解した場合が最もよいことが知られているが、ハマメリスタンニンの分解については記載がないため、マンサクタンニン分解の最良条件をも追求した結果、硫酸による長時間の分解は生成物の変化が予想されるので没食子酸5% 糖5% を夫々加算した10% 硫酸、100°C、15時間加熱したとき最適である事を知った。得られたエラール酸を没食子酸2分子として計算すれば糖に対して没食子酸は約10倍強となる又タンナーゼ分解によつても糖に対し約10倍量の没食子酸の存在が推定される。メチル化物をメタノール製苛性カリにより加水分解すると酸を得るからエステル状に没食子酸が糖と結合していることが判り、又メタ没食子酸が構成分子であることは得られたトリメチル没食子酸 mp 168° と m-p-ジメチル没食子酸 mp 158° とが略々同量であることから確立されよう。トリメチル没食子酸及び m-p-ジメチル没食子酸は、五倍子タンニンより得たものと混融するも融点降下はなかつた。糖は遊離状のものをオサゾンとして確認したのみでマンサクタンニンを分解して得た糖の構造は確立し得なかつたのでエステル状にいかにか結合されているかは結論しかねるが五倍子タンニンとは構造を異にする事が予想される。

終りに本研究に当り種々御指導御便宜を賜りたる学長宮道博士有益なる御指示を賜つた安江政一氏に深甚の謝意を表す。

実 験 の 部

マンサク樹皮より成分の抽出分離

(A) マンサク樹皮を細切し40% アルコールで5時間温浸し、反覆3回のアルコール浸出液を合併し1/3 容に減圧濃縮し醋酸鉛溶液を加え、沈澱を濾別し、濾液を硫化水素で脱鉛、析出した硫化物を水で温浸して濾液を合併し、この液に塩基性醋酸鉛液を加え、沈澱を濾別し、濾液を硫化水素で脱鉛し減圧濃縮して90% アルコールで処理し、可溶物を5倍量の水に溶かし氷醋酸当量とフェニルヒドラジン3倍量を加え、水溶上加温すると漸次に多量の橙黄色針状晶を析出する。アセトンで2回洗うと黄色に変じフェニルグルコオサゾン mp 198° を得た(I)。塩基性醋酸鉛液による鉛塩を水に懸垂して硫化水素で脱鉛したものは結晶を得なかつた。醋酸鉛による沈澱は50% アルコールで洗い、アンモニア水可溶部分と不溶部分とに分ける、可溶部分に硫化アンモン液を注加し、醋酸を加え酸性とし沈澱を濾別し濾液を濃縮して醋酸加里の水溶液を充分加え更に95% アルコールを全量の1/2量注加して激しく攪拌し数時間放置しても沈澱しないが、塩化カルチウム液、アンモニア水及び少量のアルコールを加えると沈澱が析出する。これを濾別する(II)。不溶部分は水中に浮遊して硫化水素により分解させ硫化鉛を濾別した後、その濾液に醋酸ソーダ液を充分加え酸性として硫酸カルチウムの飽和液を加えると沈澱が析出して来る、これを濾別する(III)。

(1) 昭和24年7月6日 日本薬剤師協会学術大会発表。

(B) 樹皮のアルコール浸出液を 1/3 容に減圧濃縮しエーテルで浸出して、可溶部と残液とに分ち、可溶部をエキスとして後醋酸エチルにて浸出し、浸出液を減圧濃縮してエキスとし、食塩水に溶解させ、その可溶部に醋酸鉛を加え沈澱を濾別し、水洗後硫化水素で脱鉛し醋酸エチルで浸出し、その浸出液を減圧濃縮しアルコールに溶解させエーテルを加えると結晶が析出する。アルコールエーテルにて再結晶を反覆すると mp 105° の淡黄色の結晶となる(IV)。

(C) 樹皮をエーテルで抽出し、その浸液からエーテルを回収すると粗脂肪少量を得る。エーテルを完全除去した樹皮をメチルアルコールで温浸を 3 回反覆し、浸液からメチルアルコールを回収すると結晶が析出する。これを石油エーテルで再結晶すると mp 145° の針状結晶を得る。原料皮に対して 0.001% の収量である(V)。

(I) の検索

(イ) 本品にレゾルチンの結晶 1 片を加え坩堝蓋上で注意して加熱熔融してから微量の濃硫酸を徐々に接触させると、暗青色から緑色となり冷後黄色に変じ温めれば再び緑色となる。

(ロ) 硫酸第一鉄溶液により黄色沈澱を生じ、塩化第二鉄溶液により緑色となる。

(ハ) イ、ロ、から蓆酸塩であることが確認され、本品を稀塩酸で分解し mp 189.5° 蓆酸の結晶を得た。

(II) の検索

(イ) 時計皿にワオリン少量をとり本品約 0.1 mg を加え攪拌せずこれに濃硫酸 1 滴を加え水溶上に温めると、暫らくして赤褐色を呈し遂に褐紫色に変じ冷後 3 滴の水を和すればバラ紅色となる。

(ロ) 本品少量をバリット水で中和し水溶上で蒸発してシロップ状とし、氷醋酸 5 c.c. を加え濾過し水溶上で醋酸を揮散させ、用いたバリットに相当する 4% 蓆酸溶液を加え 10 倍量の 95% アルコールで浸出し、不溶の蓆酸バリウムを除き蒸発乾固し、水 1 cc、硝酸 1 滴及びブロム水 5 滴を加え速かに濾し、30~35°C に温めながら 5% 過マンガン酸カリ 4 滴及びブロム水 4 滴を和し烈しく振盪し栓をした儘約 5 分加温すると、ペンタブロムアセトン mp 79~80° を得る。

(ハ) 本品を塩酸で分解し得た結晶は mp 153° でクエン酸である。

(IV) の検索

(イ) 各試薬の反応

タンニン原料	試薬	鉄明礬	臭素水	亜硝酸	SnCl ₂ +HCl	Na ₂ S ₂ O ₃	醋酸鉛	赤血塩	CuSO ₄ +NH ₃	硫酸	石灰水
没食子酸		青 黒	沈澱なし	深 紅	反応陰性	少々黄赤	沈澱なし	赤褐	沈澱なし→赤褐となる	反応陰性	青沈澱→褐変
五倍子		青色沈澱	少々濁濁	赤 褐	淡黄褐色	反応陰性	沈澱多量	〃	暗色沈澱→赤褐となる	黄褐→稀釋して暗褐	淡青沈澱→青緑変
タンニン酸(局方)		〃	沈澱なし	深 紅	反応陰性	微紅色	白沈澱	反応陰性	多量沈澱→赤褐となる	褐→稀釋して淡黄褐	青沈澱→暗紫褐変
タンニン酸(メルク)		〃	〃	〃	〃	淡褐黄色	微量白沈澱	〃	少量沈澱→青緑となる	反応陰性なれども多数硫酸により淡緑	青沈澱→暗褐変
マンサクタンニン		〃	微量沈澱	黄 褐	淡黄褐色	〃	極めて微量沈澱	〃	濁濁→暗色沈澱を生ず	深紅稀釋して暗赤褐にせず	黄褐沈澱→淡黄褐変

(ロ) 塩酸分解

マンサクタンニン 5g を 10% 塩酸で 15 時間加熱分解し、後エーテルで抽出し、アルコール及び水より再結晶すると絹糸光沢ある針状結晶 mp 222° の没食子酸を得る。

(ハ) 没食子酸のメチル化

没食子酸 1.5 g に水 5 cc.、ジメチル硫酸 6 cc. を加え、振りながら 15% 苛性ソーダ 40 cc. を少量ずつ加え、ジメチル硫酸のほぼ消失した時水浴上に移し、1時間加熱し冷後塩酸酸性として析出物を集め水から脱色再結晶すれば無色の柱状晶 mp 168° を得る。

(ニ) マンサクタンニンのメチル化

マンサクタンニン 2.5 gr に水 5 cc.、ジメチル硫酸 5 cc. を加え、振りながら 15% 苛性ソーダ 35 cc. を少量ずつ加え (ハ) と同様に操作すれば、白色柱状晶 mp 118° を得る。

(ホ) アセチル化

マンサクタンニン 5 gr を無水ピリジン 12 cc. に溶解し氷冷しながら無水醋酸 13 gr を加え氷冷3時間後氷水上に注加すると結晶を析出する。アルコールから再結晶すると白色結晶 mp 135° を得る。

(ヘ) トリメチル没食子酸及びジメチル没食子酸

1 gr のメチルタンニンをアルコールに冷時とかし、100 cc. の 50% 苛性カリ水溶液を和し煮沸する。(アルコールが蒸発し去り水で稀釈しても析出物が生じなくなるまで) 塩酸酸性としエーテルで抽出し、エーテルを除けば無晶性物質を生ずる。水より再結晶するに mp 168°。水溶液を蒸発して得た残渣をベンゾールで再結晶すると白色針状晶 mp 158° を得る。同法で五倍子タンニンを処理して得るものと混融するも融点を降下しないから、前者はトリメチル没食子酸、後者はジメチル没食子酸である。

(ト) マンサクタンニンを夫々の濃度の硫酸にて分解し、沈澱を濾別し乾燥ピリジンに溶かし、無水醋酸を加えて1~2時間室温に放置後水中に注ぎ、氷醋酸から再結晶すれば細針状晶のアセタート mp 220° を得る。これよりエラーグ酸量を計算し、得た濾液を 10% 苛性ソーダで中和し濾過後濾液に醋酸鉛溶液を加え濾別し、濾液につきフェリングソックスレット法により糖を定量、沈澱は 5% 硫酸で分解し濾液をエーテルにて抽出し、抽出液からエーテルを餾去して得た没食子酸を秤量、残液からエーテルを完全除去後醋酸エチルで抽出し、抽出液から醋酸エチルを除きタンニン残渣を秤量しそれぞれ次の結果を得た。

No.	試料 gr	稀硫酸 cc.	%	分 解 時間	温度°C	エラーグ 酸得量%	没食子酸 得量%	タンニン 残渣 得量%	糖 得量%	計 %
1	2,001	40	5	10	100	10.88	60.15		10.01	81.04
2	2,062	40	5	95	85	8.21	59.65		9.75	75.61
3	1,998	50	5	160	100	13.51	49.79		10.81	74.11
4	2,512	50	5	300	85	22.3	43.45	24.36	6.72	96.83
5	2,115	50	5	150	100	9.01	37.15	36.91	10.76	93.83

(チ) マンサクタンニンを次表の如く取り 700 cc. の水に溶かし、タンナーゼ 0.1 gr を加え分解後濃縮して濾過し、残渣を分離し、濾液を更にエーテルで抽出して没食子酸を得、残液を塩化第二鉄の反応のなくなるまで陶土と振り、100°C 5 mm で無水磷酸上で乾燥してフェリングソックスレット法により糖量を求め次の結果を得た。

No.	試料 gr	分 解 日数	温度°C	没食子酸 得量 %	タンニン残渣 得量 %	糖 得量%	計 %
1	3.01	7	33	50.78	41.54	7.15	99.38
2	2.91	14	33	50.81	30.11	5.61	86.53