

台湾産マメ科植物の成分研究 (第3報)<sup>1)</sup>  
銀合欵 *Leucaena glauca* (L.) BENTH, 阿勃勒 *Cassia*  
*fistula* L. など8種植物中の flavonoid

森田直賢<sup>2a)</sup>, 有澤宗久<sup>2a)</sup>, 長瀬摩智子<sup>2a)</sup>, 許鴻源<sup>2b)</sup>, 陳玉盤<sup>2b)</sup>  
富山大学薬学部<sup>2a)</sup>, 台湾必安研究所<sup>2b)</sup>

Studies on the Constituents of Formosan *Leguminosae*. III.<sup>1)</sup>  
On the Flavonoids from *Leucaena glauca* (L.) BENTH,  
*Cassia fistula* L., and Other 8 Varieties

NAOKATA MORITA,<sup>2a)</sup> MUNEHISA ARISAWA,<sup>2a)</sup> MACHIKO NAGAES<sup>2a)</sup>,  
HONG-YEN HSU<sup>2b)</sup> and YUH-PAN CHEN<sup>2b)</sup>  
Faculty of Pharmaceutical Science, Toyama University<sup>2a)</sup>  
Brion Research Institute of Taiwan<sup>2b)</sup>

(Received March 9, 1977)

Five flavonol glycosides, kaempferol-3-arabinoside (I), 3-xyloside (II), quercetin-3-arabinoside (III), 3-rhamnoside (IV), and 3-galactoside (V), were isolated from the leaves of *Leucaena glauca* (L.) BENTH. From the leaves of *Cassia fistula* L., three kaempferol glycosides, 3-glucoside (VI), 3-neohesperidoside (VII), and 3-O-rhamnosyl-(1→2)-[O-rhamnosyl-(1→6)]-glucoside (clitorin) (VIII), were isolated. Afzelin (IX) and quercitrin (IV) were isolated from *Pithecollobium dulce* BENTH.

Vicenin II (X), reynoutrin (XI), rutin (XII), myricitrin (XIII) and robinin (XIV) were obtained from the leaves of *Albizia lebeck* BENTH, *Aeschynomene indica* L., *Canavalia lineata* D.C., *Flemingia congesta* ROXB., and *Vigna marginata* BENTH, respectively.

前報にひきつづき台湾産マメ科植物の成分研究を行ない、銀合欵 *Leucaena glauca* (L.) より5種(I~V)、阿勃勒 *Cassia fistula* L. より3種(VI~VIII)の flavonol 配糖体を単離同定した。

銀合欵の乾燥葉を常法によりメタノールエキスをとし、熱湯処理後、エーテル、酢酸エチル、*n*-ブタノールにて分画し、それぞれエキスを得た。酢酸エチル分画をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、クロロホルム-メタノール混合溶媒を流下し、(95:5)のフラクションよりI、黄色結晶、mp 234°を単離し、次いでII~Vの混合物を得、実験の部記載のごとくシリカゲル分取薄層クロマトグラフィーにてII、黄色結晶、mp 243°, III、黄色針状晶、mp 208°, IV、黄色結晶、mp 170°, V、黄色結晶、mp 235°を単離した。

I~Vはいずれも塩化第二鉄反応、フラボン反応ともに陽性であり、紫外線照射下(UVL)暗褐色を呈し、濃塩酸による加水分解では、UVL下黄色を呈する aglycone とフェーリング反応陽性の糖部が得られ、flavonol 配糖体が予想された。

I, IIは酸加水分解にてmp 273°の黄色の aglycone を得、直接比較により kaempferol と同定、糖部の検索よりIは arabinose, IIは xylose 配糖体が予想され、標品との直接比較によりそれぞれ kaempferol-3-arabinoside<sup>3)</sup>, kaempferol-3-xyloside<sup>4)</sup>と同定した。

1) 第2報: 森田直賢, 有澤宗久, 長瀬摩智子, 許鴻源, 陳玉盤, 薬誌, 97, 701(1977).

2) Location: a) 3190 Gofuku, Toyama, Japan; b) 116, Chung-Ching South Rd. Sec. 3, Taipei, Taiwan.

3) 中沖太七郎, 森田直賢, 薬誌, 78, 521(1958).

4) L. A. Kruglii and V. I. Glyzin, Khim. Prir. Soedin, 4(6), 379(1968) (C. A.).

Ⅲ, Ⅳ, Ⅴ は酸加水分解でいずれも aglycone として quercetin を同定し, これらは quercetin-3-glycoside と予想される. 糖部についての検討の結果 Ⅲ は quercetin-3-arabinoside<sup>5)</sup>, Ⅳ は quercetin-3-rhamnoside<sup>6)</sup>, Ⅴ は quercetin-3-galactoside<sup>7)</sup> が予想され, それぞれ標品との直接比較により同定した.

阿勃勒の乾燥葉より銀合歓と同様に抽出, 分画し *n*-ブタノールエキスを, シリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し, クロロホルム-メタノールの比率を順次変えて流下した. (92:8) のフラクションより Ⅵ, 黄色針状晶, mp 168°, を得た. (90:10) のフラクションよりメタノール-クロロホルムにて再結晶をくりかえし Ⅶ, 黄色結晶, mp 202°, (80:20) のフラクションよりメタノール-クロロホルムにて粗結晶を析出させたのち熱湯再結晶にて Ⅷ, 淡黄色針状晶, mp 198°, を得た. Ⅵ, Ⅶ, Ⅷ は諸性状よりそれぞれ astragalin<sup>8)</sup>, kaempferol-3-neohesperidoside<sup>9)</sup>, clitorin<sup>9)</sup> が予想され, 標品との直接比較で同定した.

その他, 金亀樹 *Pithecollobium dulce* BENTH より afzelin(Ⅸ)<sup>10)</sup>, quercitrin(Ⅳ), 大葉合歓 *Albizia lebbeck* BENTH より vicenin Ⅱ (Ⅹ)<sup>10)</sup>, 合蒴 *Aeschynomene indica* L. より reynoutrin(Ⅺ)<sup>11)</sup>, 浜刀豆 *Canavalia lineata* D.C. より rutin(Ⅻ)<sup>12)</sup>, 大葉所葉 *Flemingia congesta* ROXB. より myricitrin(ⅫⅢ)<sup>13)</sup>, 浜豇豆 *Vigna marginata* BENTH より robinin(ⅫⅣ)<sup>14)</sup>, を単離同定した.

以上 8 種のマメ科植物について無作為的に flavonoid を検討したが, 今後は chemotaxonomy の見地から検討せんとする.

## 実験の部<sup>15)</sup>

### 1. 銀合歓より Ⅰ~Ⅴ の単離

乾燥葉を常法により MeOH エキスとなし, Et<sub>2</sub>O, AcOEt, *n*-BuOH にて順次分画し, それぞれエキスを得た. AcOEt エキスをシリカゲルカラムクロマトグラフィーに対し, CHCl<sub>3</sub>-MeOH 混合溶媒で流下, CHCl<sub>3</sub>-MeOH (95:5) で流出するフラクションよりまず Ⅰ, 次いで Ⅱ~Ⅴ 混合フラクションを得た. そこで混合フラクションをシリカゲル PLC に付し, CHCl<sub>3</sub>-MeOH-H<sub>2</sub>O (90:45:22) にて展開し, Ⅱ を分取し, さらに (35:16:5) にて展開し Ⅲ, 同溶媒にて二重展開し Ⅳ, Ⅴ を分取した. 分取した Ⅱ~Ⅴ はいずれも MeOH にて溶出し, MeOH より再結晶.

Ⅰ の性状: 黄色針状晶, mp 234°, PPC *R<sub>f</sub>*: 0.40(solv.1), 0.65(solv.2), 0.85(solv.3). UVλ<sup>EtOH</sup><sub>max</sub> nm: 279, 314(sh), 353. 標品 kaempferol-3-arabinoside と直接比較にて同定.

Ⅱ の性状: 黄色結晶, mp 243°, PPC *R<sub>f</sub>*: 0.42(solv.1), 0.66(solv.2), 0.80(solv.3). UVλ<sup>EtOH</sup><sub>max</sub> nm: 276, 300(sh), 385.

Ⅲ の性状: 黄色針状晶, mp 285°, PPC *R<sub>f</sub>*: 0.35(solv.1), 0.60(solv.2), 0.70(solv.3). UVλ<sup>EtOH</sup><sub>max</sub> nm: 257, 265(sh), 302(sh), 354. 標品 quercetin-3-arabinoside と直接比較にて同定.

Ⅳ の性状: 黄色結晶, mp 170°, PPC *R<sub>f</sub>*: 0.50(solv.1), 0.65(solv.2), 0.67(solv.3). UVλ<sup>EtOH</sup><sub>max</sub> nm: 257, 265(sh), 350. 標品 quercetin-3-rhamnoside と直接比較にて同定.

Ⅴ の性状: 黄色結晶, mp 235°, PPC *R<sub>f</sub>*: 0.40(solv.1), 0.60(solv.2), 0.60(solv.3). UVλ<sup>EtOH</sup><sub>max</sub> nm: 275, 302(sh), 360. 標品 quercetin-3-galactoside と直接比較により同定.

### 2. 阿勃勒より Ⅵ~Ⅷ の単離

乾燥葉を銀合歓と同様に抽出・分画し, *n*-BuOH エキスを, シリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し,

- 5) 太田達男, 吉崎利夫, 生薬, **9**, 24(1955).
- 6) A.G. Perkin, *J. Chem. Soc.*, **105**, 1408(1914).
- 7) 中村晴吉, 太田達夫, 福地言一郎, 薬誌, **55**, 800(1935).
- 8) 中林敏郎, 農化, **26**, 539(1952).
- 9) 森田直賢, 有澤宗久, 長瀬摩智子, 許鴻源, 陳玉盤, 薬誌, **97**, 649(1977).
- 10) F.E. King and R.M. Acheson, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 168.
- 11) 中沖太七郎, 森田直賢, 薬誌, **76**, 323(1956).
- 12) 清水正夫, 太田元吉, 薬誌, **71**, 885(1951).
- 13) 服部静夫, 林 孝三, 日化, **52**, 193(1931).
- 14) J.B. Harborn, *Phytochemistry*, **4**, 107(1965).
- 15) 融点はすべて未補正, 柳本製作所 MP-3 型で測定. IR は日本分光製 JASO model IR-S, UV は日立製 124 型分光光度計で測定. PPC 溶媒は solv. 1=15% AcOH, solv. 2=30% AcOH, solv. 3=*n*-BuOH-AcOH-H<sub>2</sub>O(4:1:2).

CHCl<sub>3</sub>-MeOH 混合溶媒を流下, CHCl<sub>3</sub>-MeOH (92:8) のフラクションより VI, (90:10) より MeOH-CHCl<sub>3</sub> 再結晶にて VII, (80:20) より MeOH-CHCl<sub>3</sub> 析出粗結晶を熱湯再結晶し VIII を得.

VI の性状: 黄色針状晶, mp 168°, PPC *Rf*: 0.43(solv.1), 0.60(solv.2), 0.65(solv.3). UVλ<sub>max</sub><sup>EtOH</sup> nm: 267, 304 (sh), 353. 標品 astragalín と直接比較により同定.

VII の性状: 黄色針状晶, mp 202°, PPC *Rf*: 0.50(solv.1), 0.75(solv.2), 0.83(solv.3). UVλ<sub>max</sub><sup>EtOH</sup> nm: 268, 298(sh), 350. 標品 kaempferol-3-neohesperidoside と直接比較により一致.

VIII の性状: 淡黄色針状晶, mp 198°, PPC *Rf*: 0.84(solv.1), 0.85(solv.2), 0.50(solv.3). UVλ<sub>max</sub><sup>EtOH</sup> nm: 267, 294(sh), 348. 標品 clitorin と直接比較により同定.

### 3. 金龜樹より IV, IX の単離とその性状

乾燥葉より銀合歡と同様に抽出分画し AcOEt エキスを得, 黄色粗結晶を得た. 粗結晶をシリカゲル PLC に付し, CHCl<sub>3</sub>-MeOH-H<sub>2</sub>O (26:14:4) にて展開し, IV, IX を分取. IV は quercitrin と IR にて一致. IX, 黄色針状晶, mp 173°, PPC *Rf*: 0.65(solv.1), 0.75(solv.2), 0.83(solv.3). UVλ<sub>max</sub><sup>EtOH</sup> nm: 266, 297, 347. IR, PMR, アセチル化物の性状などより afzelin と同定.

### 4. その他の植物よりの flavonol 配糖体の単離同定

いずれも銀合歡と同様に抽出・分画し, それぞれエキスを得た. 大葉合歡の *n*-BuOH エキスを Et<sub>2</sub>O 飽和し, 氷室中に一週間放置し, 粗結晶を得 MeOH 再結晶で X を得, 黄色針状晶, mp 236°, PPC *Rf*: 0.50(solv.1), 0.63(solv.2), 0.10(solv.3). UVλ<sub>max</sub><sup>EtOH</sup> nm: 278, 318(sh), 340. 標品との直接比較により vicenin II と同定. 合蒴の Et<sub>2</sub>O エキスより XI, 黄色結晶, mp 208°, を得, PPC *Rf*: 0.35(solv.1), 0.58(solv.2), 0.85(solv.3). UVλ<sub>max</sub><sup>EtOH</sup> nm: 258, 265(sh), 302(sh), 353. 標品 reynoutrin と IR にて一致, 浜刀豆の AcOEt 母液より粗結晶を得, MeOH 再結晶で XII, 黄色針状晶, mp 185° を得た. PPC *Rf*: 0.55(solv.1), 0.70(solv.2), 0.47(solv.3). UVλ<sub>max</sub><sup>EtOH</sup> nm: 258, 265(sh), 300, 362. IR, 混融などより rutin と同定. 大葉所葉の AcOEt エキスより XIII, 黄色針状晶, mp 193°, を得, PPC *Rf*: 0.45(solv.1), 0.60(solv.2), 0.70(solv.3). UVλ<sub>max</sub><sup>EtOH</sup> nm: 260, 304(sh), 356. IR にて myricitrin と一致, 浜豇豆の AcOEt のエキスをより XIV, 黄色針状晶, mp 199°, を得, PPC *Rf*: 0.75(solv.1), 0.80(solv.2), 0.40(solv.3). UVλ<sub>max</sub><sup>EtOH</sup> nm: 245, 267, 350. 標品との直接比較により robinin と同定.

### 5. I~XIV の酸加水分解

各々少量を *c.* HCl に溶解し, 直火3分間加熱, 冷水を加え遠心分離し, aglycone を検討. I, II, VI, VII, VIII, IX, XIV は kaempferol, III, IV, V, XI, IX は quercetin, XIII は myricetin と PPC, TLC, IR にて同定. 母液は常法により処理し, シロップ状となし PPC (solv.3) にて糖部を検討. I, III は arabinose PPC *Rf*: 0.20, II, XI は xylose PPC *Rf*: 0.25, IX, XIII は rhamnose PPC *Rf*: 0.62, VI は glucose PPC *Rf*: 0.16, VII, VIII は glucose と rhamnose PPC *Rf*: 0.16, 0.62, V は galactose PPC *Rf*: 0.14, XIV は galactose と rhamnose PPC *Rf*: 0.14, 0.62. いずれも標品と一致.