

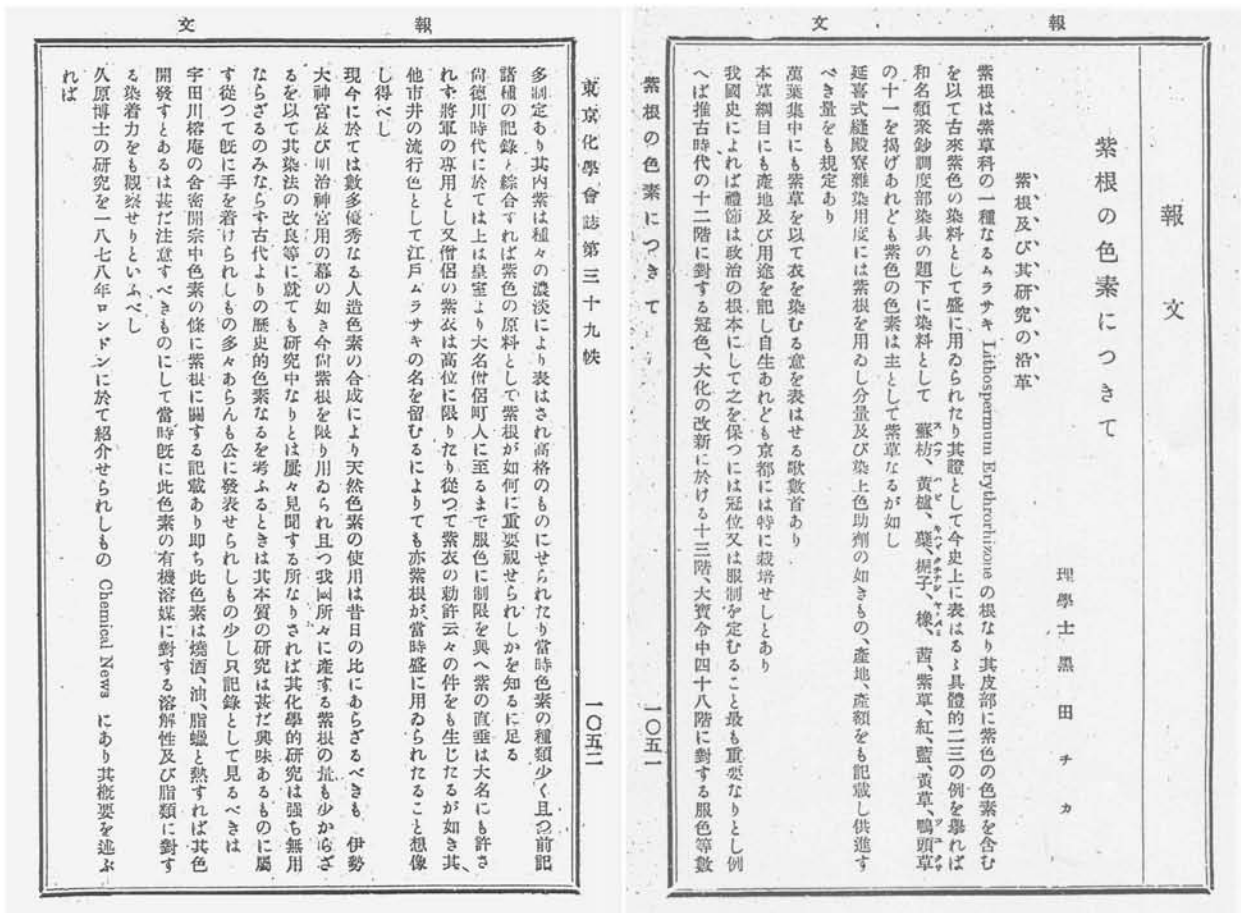
黒田チカ研究業績

黒田チカの天然色素に関する研究は、紫根、紅花、青花、茄子、黒豆、紫蘇、小豆、ウニの棘について行われた。その他ナフトキノン誘導体の研究、玉葱外皮からケルセチンを抽出し、血圧降下剤ケルチンCとしての実用化をあげることができる。

紫根の色素

東北帝大3年次に学生各自が専攻を決めるにあたり、黒田は有機化学講座の眞島教授の指導を受けることにした。研究題目の希望を聞かれ、天然色素の構造研究をしたいと述べた。教授はすぐ「紫根という昔から紫色染料として使われていた色素があるが、純粋な結晶として単離されていない。丁度、研究を依頼された材料があるから、まず私がやってみて結晶になったらテーマにしよう」といわれた。1週間もたたぬうちに結晶ができたから見にくるようにとのことであった。黒田は1916年1月から研究を始めたがなかなか進まず、卒業後更に2年間副手として研究を続け、漸くシコニンと命名した色素の構造を明らかにし論文を書きあげた。1918年、最初の論文(Ku-1001)が東京化学会誌に掲載された。

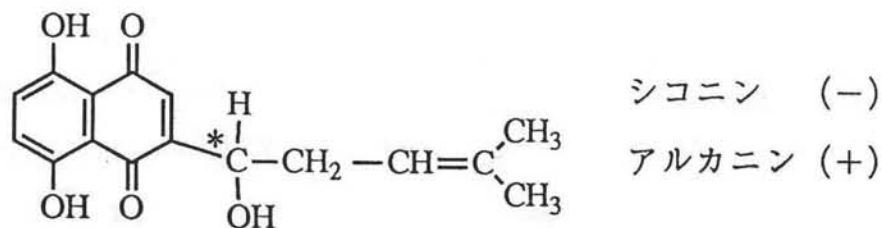
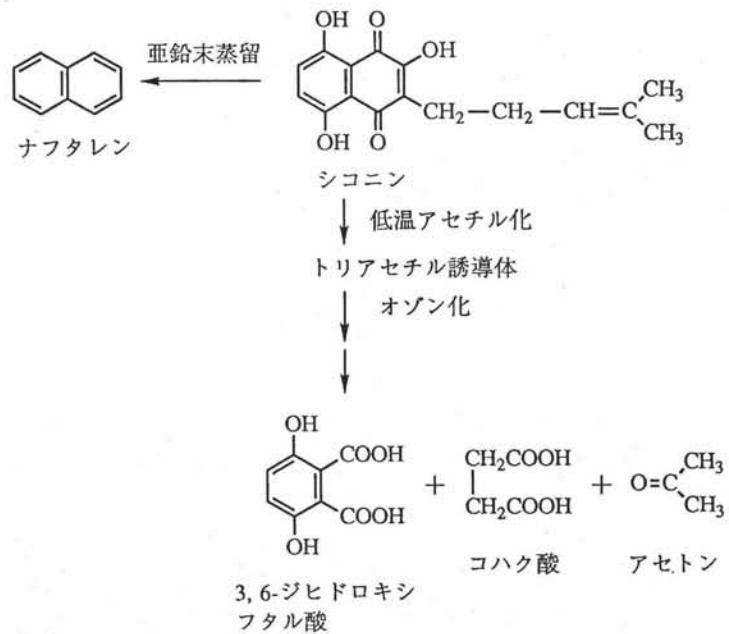
- 関連論文 Ku-1001) 黒田チカ, 東京化学会誌, 39, 1051-1115 (1918)
 Ku-1002) R. Majima, C. Kuroda, Acta Phitochimca, 1, 43-65 (1922)



Ku-1001 紫根の色素につきて, 東京化学会誌, 39, 1051-1115 (1918)

17年後の再検討

1923年8月、英国留学より帰国後、理化学研究所で紅花を始め種々の植物色素の研究を続けていたが、1935年ドイツの有機化学者H. BrockmannがR. Kuhnの指導の下でアルカナナという日本の紫によく似た植物の根に含まれる色素アルカニンの化学構造を決定した。シコニンと比較した結果アルカニンとシコニンが光学異性体であることを発表した。黒田が先に東北帝大でシコニンの研究をした当時は、物理的測定装置は全く未開発で、融点、結晶形、色、旋光度以外は主として化学反応にたよっていた。その上シコニンのように色の濃い物質の旋光度は測定できなかった。黒田は再検討にあたり新設の大阪帝大の初代理学部長眞島教授に依頼し、最新の旋光計を用いて測定した。その結果、シコニンが光学活性分子であることを確かめ、構造の修正を行った。シコニンは左旋性、アルカニンは右旋性であることは興味深い。



シコニン、アルカニンの構造式

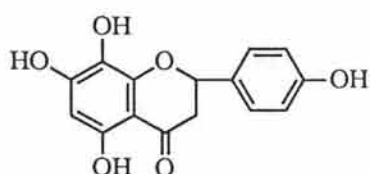
関連論文 Ku-1031), 1032) C. Kuroda, M. Wada, Proc. Imp. Acad., 12, 239-241 (1936), 13, 158-160 (1937)
 Ku-1033) C. Kuroda, M. Wada, Sc. Pap. I.P.C.R., 34, 1740-1761 (1938)

紅花の色素

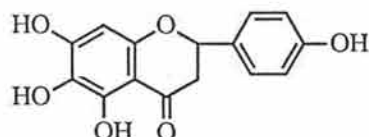
1923年8月、黒田は2年間の英国留学より帰国し、佐賀に帰省した。同年9月1日に関東大震災がおこり東京女高師の校舎は全滅、その後授業はバラックの校舎で行われた。黒田は11月、東京に戻ったが研究は不可能であった。幸い理化学研究所の眞島研究室囑託として研究することが許され、紅花の赤い色素カーサミンの構造研究を始めた。この華やかな色素は、古くからヨーロッパで研究が行われており、1910年には亀高德平が、英国のA. G. Perkinとの研究で結晶化に成功し、仮の分子式を提出していたが、その後の進展はなかった。黒田はこの紅花の色素の結晶化にも苦労したが、亀高の方法では純粋にならないことがわ



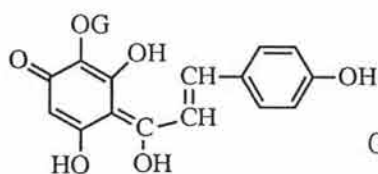
かり、いろいろの方法を試み、グルコース1分子を含む配糖体であることを初めて明らかにした。5年にわたる研究の結果1929年ついにカーサミンの構造を明らかにすることができた。



カーサミジン
mp 218 °C



イソカーサミジン
mp 240 °C



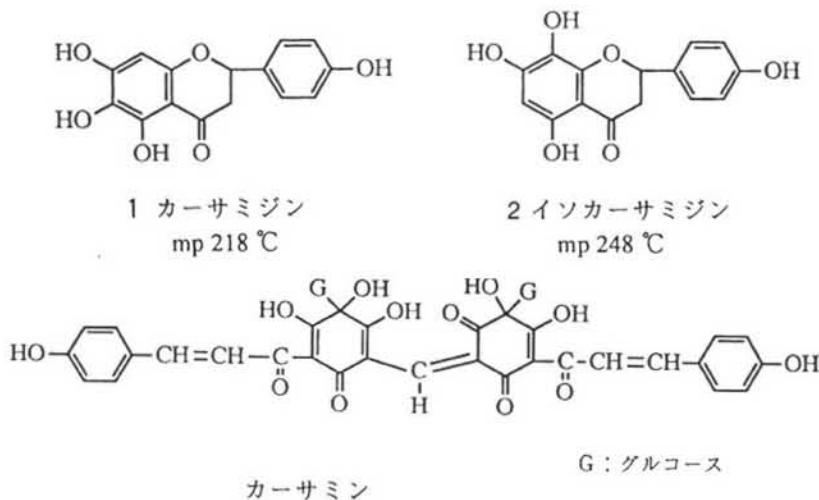
G : グルコース

カーサミン

黒田によるカーサミジン、イソカーサミジン及びカーサミンの構造

関連論文

- Ku-1004), 1005), 1006) C. Kuroda, Proc. Imp. Acad., 5, 32-33, 82-85, 86 (1929)
 Ku-1007), 1008) C. Kuroda, J. Chem. Soc., 752-765, 765-767 (1930)
 Ku-1009), 1010) 黒田チカ, 日本化学会誌, 51, 237-255, 256-260 (1930)
 Ku-1011), 1012) C. Kuroda, Sc. Pap. I. P. C. R., 13, 59-82, 83-88 (1930)
 Ku-1013) 黒田チカ, 日本学術協会報告 6, 335-341 (1930)
 Ku-1015), 1017) C. Kuroda, T. Matsukuma, Sc. Pap. I. P. C. R., 18, 51-60 (1932), 理研彙報 11, 389-397 (1932)
 Ku-1016), 1018) C. Kuroda, T. Nakamura, Sc. Pap. I. P. C. R., 18, 61-76 (1932), 理研彙報 11, 398-407 (1932)



小原等によるカーサミジン、イソカーサミジン及びカーサミンの構造

黒田の没後、1978年に山形大学の小原平八郎は、核磁気共鳴、質量分析等の装置を用いてカーサミジン、イソカーサミジン、及びカーサミンの構造についての再検討を行い、黒田の提出した構造式を訂正した。
(H. Obara, J. Onodera, Chem. Lett., 1979, 201)

752 KURODA: THE CONSTITUTION OF CARTHAMIN. PART I.

CII.—The Constitution of Carthamin. Part I.
By (Miss) CHIKA KURODA.

CARTHAMIN, the red colouring matter of safflower, was formerly an important dye, and although the demand for it has declined considerably since the advent of artificial colouring matters, the safflower is still cultivated on a large scale, especially in India and China. Notwithstanding its high cost, carthamin is much appreciated in Japan for certain purposes: it is believed to have remarkable medicinal properties.

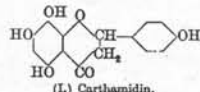
Malin (*Annalen*, 1840, 36, 117), Preiser (*J. pr. Chem.*, 1844, 32, 142), Schlieper (*Annalen*, 1846, 58, 357), Radcliffe (*J. Soc. Dyers and Col.*, 1897, 13, 158), and Kametaka (*J. Chem. Soc. Tokyo*, 1906, 27, 1202) investigated carthamin, but Kametaka and Perkin (*J.*, 1910, 97, 1415) were the first to isolate it in a pure crystalline condition. Both Preiser and Radcliffe, the latter using methyl alcohol as solvent, claimed to have isolated carthamin in a crystalline form; their descriptions, however, are somewhat contradictory. Kametaka and Perkin found methyl alcohol unsatisfactory as a solvent and obtained crystalline carthamin by using pyridine: they gave it the provisional formula $C_{22}H_{24}O_{12}$ and obtained *p*-hydroxybenzoic acid (this was first isolated by Malin), *p*-coumaric acid, *p*-hydroxybenzaldehyde, and picric acid from it by various means, but were unable to prepare crystalline derivatives by methylation, benzylation, or acetylation; carthamin, however, gave crystalline additive compounds with aniline and with β -naphthylamine.

The author began an investigation of carthamin in 1924, but owing to the outbreak of civil war in China the supply of the raw material failed. During the last two years, supplies have again been available, and the author is also deeply indebted to Dr. Kametaka, who provided her with material collected in China by Dr. Momoji Yamazaki.

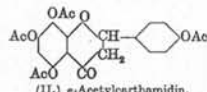
The initial substance used in the present work was a paste (sold as carthamin paste) prepared from the raw material by the traditional method of Japanese manufacturers. The paste was submitted to filtration, and the residue quickly dried on porous tile. The product, when crystallised, with great loss, from pure pyridine by a modification of Kametaka and Perkin's method (*loc. cit.*), gave carthamin, although not in a pure condition. When, however, the dried product was digested with cold dilute hydrochloric acid and again dried, it was converted into a crystalline substance which could be recrystallised from dilute methyl alcohol in good yield,

756 KURODA: THE CONSTITUTION OF CARTHAMIN. PART I.

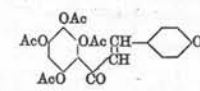
naringin and other similar substances were shown to be hydroxyflavanones. Hence it follows that carthamin also belongs to this class of substance. The colour reaction (2) is also given by isocarthamin, α -acetylcarthamin, and acetylisocarthamin, but not by β - and γ -acetylcarthamin. β -Acetylcarthamin is a penta-acetyl derivative and α -acetylcarthamin and acetylisocarthamin are tetra-acetyl derivatives. The analytical results are in complete accord with the following formulations of carthamin and its acetyl derivatives.



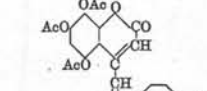
(I.) Carthamin.



(II.) α -Acetylcarthamin.



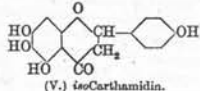
(III.) β -Acetylcarthamin.



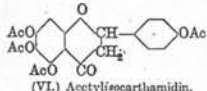
(IV.) γ -Acetylcarthamin.

When rubbed with alkali [colour reaction (4) above], isocarthamin behaves like pyrogallol in that both turn brown without previously becoming indigo-blue; 1:2:3:5-tetrahydroxybenzene behaves like carthamin; and pyrocatechol becomes indigo-blue, the colour being fairly persistent.

The structures of isocarthamin and acetylisocarthamin are probably (V) and (VI) respectively.



(V.) isoCarthamin.



(VI.) Acetylisocarthamin.

The constitutional change from a flavanone (I, II, V, VI) into a chalcone (III) or into a coumarin derivative (IV) which accompanies the acetylation finds support in the analogies furnished by naringenin (Asahina, Shinoda, and Inubuse, *loc. cit.*) for the former change and by phloretin and maclurin (*Ber.*, 1895, 28, 1393) for the latter change. Moreover, the absorption spectrum of β -acetylcarthamin (III) resembles that of chalcone [phenyl styryl ketone]

青花, 黒豆, 茄子, 紫蘇, 小豆の色素

紅の次に研究の対象に選んだのは青花の色素であった。つゆ草の青い花汁は紙に吸わせて青花紙として売られ友禅染, 絞り染等の下絵を描くのにわが国で古くから用いられていたものである。また, この研究と並行して茄子の実の皮の色素, 続いて黒豆の皮の色素, ちりめん紫蘇の葉の色素など身近な植物の色素について和田水の協力で研究した。いずれの色素も結晶として取り出し, アントシアン系である構造を明らかにした。これらは1931年から1936年にかけて報告された。

関連論文

青花

Ku-1014), 1022) C. Kuroda, Proc. Imp. Acad., 7, 61-63 (1931), 9, 94-96 (1933)

Ku-1028) C. Kuroda, M.Wada, Proc. Imp. Acad., 11, 238-239 (1935)

Ku-1029) C. Kuroda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 11, 265-271 (1936)

黒豆

Ku-1020), 1023), 1026) C. Kuroda, M. Wada, Proc. Imp. Acad., 9, 17-18, 517-520 (1933), 11, 189-, 191 (1935)

茄子

Ku-1021), 1027) C. Kuroda, M. Wada, Proc. Imp. Acad., 9, 51-52 (1933), 11, 235-237 (1935)

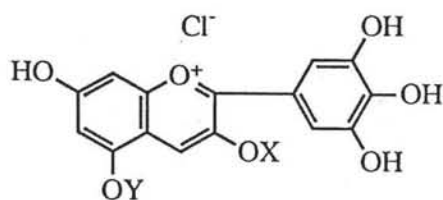
紫蘇

Ku-1025) C. Kuroda, M. Wada, Proc. Imp. Acad., 11, 28-31 (1935)

小豆

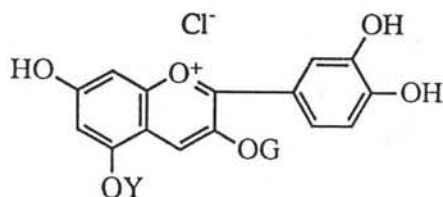
Ku-1024) C. Kuroda, M. Wada, Proc. Imp. Acad., 10, 472-474 (1934)

Ku-1030) C. Kuroda, M. Wada, Bull. Chem. Soc. Jpn., 11, 272-287 (1936)



アオブニン：X, Y=グルコース
(*p*-クマリン酸と結合している)

ナスニン：X=ビオース, Y=H
(*p*-クマリン酸と結合しているものも
していないものもある)



クロマミン：Y=H
シソニンA：Y=グルコース
シソニンB：シソニンA + H₂O
+ *p*-クマリン酸

ナフトキノン誘導體

紫根の色素シコニンの構造の再検討を 1935 年に行ったが、シコニンがナフトキノン骨格をもっていることから、生物界におけるナフトキノン誘導體の研究が始められた。

関連論文

- Ku-1034), 1036), 1038) C. Kuroda, Proc. Imp. Acad., 15, 226-229 (1939), 18, 69-73 (1942), 20, 20-22 (1944)
 Ku-1043), 1046) 黒田チカ, お茶の水女子大学自然科学報告, 1, 51-56, 2, 87-92 (1951)
 Ku-1045), 1047), 1049) C. Kuroda, J. S. R. I., 45, 166-171 (1951), 46, 188-192 (1952), 47, 61-64 (1953)
 総説 Ku-1057 黒田チカ, 生物界におけるナフトキノン誘導體研究の今昔, 化学と工業, 7, 461-471 (1954)

Natural Science Reports, Ochanomizu University, Vol. 1 51
 お茶の水女子大学自然科学報告 第1巻 1951.

ナフトキノン誘導體の研究
 ナフトブルプリン, フチオコール, ヒドロキシドレソロンの
 新合成法およびこれ等の関係化合物の研究

Studies on Naphthoquinone Derivatives.
 New syntheses of hydroxydroserone phthiocol and naphtho-
 purpurin; and the studies of the related compounds.

黒田チカ (Chika Kuroda)
 Chemical Laboratory, Faculty of Science, Ochanomizu University.

Résumé

A simple and improved method for synthesis of naphthopurpurin was found as follows: when naphthazarin in 0.5% aqueous solution of NaOH was heated on the water bath in contact with air, using a mechanical stirrer, naphthopurpurin was formed. When the method was applied to β -methyl-naphthoquinone and β -methyl-naphthazarin, 2-methyl-3-hydroxy-naphthoquinone, namely phthiocol (the pigment of human tubercle bacillus) and 2-methyl-3-hydroxy-naphthazarin, namely hydroxydroserone (the pigment of *Drosera rotundifolia*) were synthesized respectively.

Certain properties of hydroxy-naphthoquinone were investigated, namely the activity of OH-group in its quinone ring for salt of bicarbonate and acetate, etc.; and an influence of alkyl-group in the quinone ring in acidic medium.

シコニンの構造¹⁾問題の再検討の必要上ナフトザリン〔II〕及びナフトブルプリン〔I〕の誘導體の合成およびそれらの諸性質の比較研究等につき前に記載²⁾したがその後引き続き研究中さらに查明して興味ある重要結果を得、すでに簡単に報告³⁾したのであるが、後述の理由によりここには實驗的方面をも詳述することにした。まず要點を分類すれば、

I A系ナフトキノン誘導體(CO₂HまたはSO₃Hのごとき酸性基をもたぬもの)にてキノン核の β 位にOHを有するもの。たとえばナフトブルプリン〔I〕は重碳酸⁴⁾其他CH₃CO₂Na又はNa₂HPO₄のごとき弱酸のNa鹽の水溶液にて處理すれば色素のNa鹽を生成する。これに反し、B系すなわちキノン核に β 位のOHを有せざるものは β 位Na鹽を生成しない。ゆえにこ

1) Contributions from the Department of Chemistry, Faculty of Science, Ochanomizu University, No.1.

Ku-1043 ナフトキノン誘導體の研究 ナフトブルプリン, フチオコール, ヒドロキシドレソロンの新合成法およびこれ等の関係化合物の研究, お茶の水女子大学自然科学報告, 1, 51-56 (1951)

The Properties of Hydroxy Naphthoquinones¹

Chika Kuroda (黒田チカ)
 Department of Chemistry, Faculty of Science,
 Ochanomizu University

In the subsequent experiments of the hydroxy naphthoquinones concerning Shikonin²⁾ and Spinochrome³⁾, the following interesting results were observed which will be a subject of this paper.

1. Method of methylation with diazomethane.

According to the special property of the above compounds for diazomethane the following peculiar method for methylation was wanted. In this work methylation with diazomethane is very important, however, sometimes the anticipated product was very poor in yield or nothing was formed owing to side reaction; and the result was indefinite. Similar experience with difficulty was recorded previously; the methylation of hydroxydroserone [IV] was carried out by A. K. Macbeth, J. R. Prince and F. L. Winzor⁴⁾ with diazomethane in etherial solution yielding only a crystalline product which was not the anticipated methyl ether (10% nitrogen was found in analysis). As the result of the present author's effort in several experiments, the most suitable conditions were found for obtaining the anticipated methyl ether in theoretical yields as shown in the following compounds [I], [II], [III], [IV] and [V].

1) Contribution from Department of Chemistry, Faculty of Science, Ochanomizu University, No. 8
 2) This work has been partly carried out at Institute of Physical and Chemical Research, Tokyo.

Ku-1046 The Properties of Hydroxy Naphthoquinones. Natural Science Report of Ochanomizu University, Vol. 2, 87-92 (1951)

