HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ヤチダモの抽出成分に関する研究(第1報)：樹皮におけるクマリン誘導体およびその他の化合物について
Author(s)	寺沢, 実; 笹谷, 宜志
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 26(1), 171-202
Issue Date	1968-12
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/20864
Type	bulletin (article)
File Information	26(1)_P171-202.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

ヤチダモの抽出成分に関する研究 (第1報)

樹皮におけるクマリン誘導体および その他の化合物について

寺沢 実* 笹谷宜志**

Studies on the Extractives of Yachidamo (*Fraxinus mandshurica* RUPR. var. *japonica* MAXIM.)

Report 1. The Coumarin Derivatives and the Other Compounds of the Bark

By

Minoru TERAZAWA and Takashi SASAYA

目 次

I 緒 言 …… 172
II 実 験 …… 173
1. 抽出分離 …… 173
1. 試料の調製 …… 173
2. 抽出および分別 …… 174
2. 各抽出部のクロマトグラフィーによる検索 …… 175
1. ペーパークロマトグラフィー …… 175
2. 薄層クロマトグラフィー …… 175
3. 化合物の単離・精製 …… 175
1. エーテル可溶部 …… 175
2. 酢酸エチル可溶部 …… 176
3. 抽出残液 …… 176
4. メタノール可溶部 …… 176
5. カラムクロマトグラフィー …… 176
4. フラキシノールの合成 …… 177
III 結果および考察 …… 179
1. 物質の確認 …… 179
A クマリン誘導体 …… 179
1. フラキシノール (Fraxinol: 結晶 [A]) …… 179
1-i 化学的性質 …… 179

* 北海道大学農学研究科 林産学専攻 農学修士
** 北海道大学農学部 林産学科 木材化学教室 助教授 農学博士

1-ii 誘 導 体 …… 179
1-iii クロマトグラフィー的挙動 …… 180
1-iv 吸収スペクトル …… 180
2. フラキセチン (Fraxetin : 結晶 [B]) …… 184
2-i 化学的性質 …… 184
2-ii 誘 導 体 …… 184
2-iii クロマトグラフィー的挙動 …… 185
2-iv 吸収スペクトル …… 185
3. エスクレチン (Aesculetin) とエスクリン (Aesculin) …… 188
B その他の化合物 …… 191
1. β-シトステロール (β-Sitosterol : 結晶 [H]) …… 191
1-i アセチル誘導体 …… 191
1-ii クロマトグラフィー的挙動 …… 191
1-iii 吸収スペクトル …… 191
2. コハク酸 (Succinic acid : 結晶 [D]) …… 192
3. マンニトール (Mannitol : 結晶 [M]) …… 193
3-i アセチル誘導体 …… 193
3-ii 赤外線吸収スペクトル …… 193
2. 未確認物質 …… 195
1. 結 晶 [C] …… 195
2. フラクション ⓐ …… 196
3. フラクション [c′] …… 197
4. 結晶 [E]・[F] …… 197
5. 樹皮エーテル抽出物 …… 197
Ⅳ アオダモ (*Fraxinus Siebordiana* BL. var. *serrata* NAKAI) における検索 …… 198
Ⅴ 結 言 …… 199
Ⅵ 摘 要 …… 200
Summary …… 201
文 献 …… 201

I. 緒 言

ヤチダモ (*Fraxinus mandshurica* RUPR. var. *japonica* MAXIM.) は，モクセイ科 (*Oleaceae*) のトネリコ属に属し，本州北部および北海道にかけて，湿地に自生する落葉高木である。

筆者らは，心材形成に関する抽出成分的知見を得るために，着色心材を有する樹種，数種について，いくつか検討を行なっており，その一環として，ヤチダモを取り上げた次第である。

トネリコ属に属する樹木の樹皮の多くは，螢光反応を有しており，その螢光物質については，島田[1]によって研究がなされている。トリネコ属には二つの亜属があり，頂生花

序亜属 (Sect. *Ornus*) は，エスクレチン (aesculetin)，その配糖体エスクリン (aesculin) を含み，一部フラキセチン (fraxetin) とその配糖体フラキシン (fraxin) を含んでいて，その抽出液は著しく螢光を有する。一方，側生花序亜属 (Sect. *Fraxinuster*) は以上のクマリン誘導体を含まず，その抽出液は螢光を有しない。ヤチダモがフラキシノール (fraxinol) を，シオジ，コバチがシリンギン (syringin) を含むのみである。従って両亜属は，クマリン誘導体によって区別され得るとの Chemical Plant Taxonomy (Chemotaxonomy) の見地からも興味ある報告がなされている。

材部において，心材の抽出成分と，辺材の抽出成分とを比較検討し，着色心材の形成における成分的知見を得る際に，以上の研究は一つの指針を与えてくれるものと思われる。材部にも樹皮と同じ成分が含まれているのか，果して樹皮におけると同様な区別が材部においても可能なのか，否かなどについても，検討の余地があり，心材形成の成分的研究の一助になると思われた。

実験を始めるに当って，樹皮について，従来報告のあるフラキシノール (fraxinol) を標品として得ることを目的として，樹皮について検索を行なったところ，先の報告と多少異なる知見を得た。従来報告のあったフラキシノール以外に，側生花序類には含まれないとされていたフラキセチン，エスクレチン，エスクリンの存在を確認し，他に β-シトステロール，コハク酸，マンニトールを単離確認した。そこで，今報においては，それら樹皮における抽出成分の検索の結果と，両亜属間の相異を比較確認するために，アオダモ (*Fraxinus Sieboldiana* BL. var. *serrata* NAKAI) の樹皮について検索を行なった結果について報告する。

本研究を行なうに当って，終始御懇篤な御指導，御鞭撻を賜わった農学部木材化学教授工学博士榊原彰教授に深く感謝の意を表するとともに，クマリン誘導体，β-シトステロールそのアセテートの標品および資料を提供していただいた農林省林業試験場農学博士今村博之氏，マンニトール，イノシトールの標品を提供していただいた農学部林産製造学教室理学博士半沢道郎教授，実験の便宜を計っていただいた材産学科の各位，又，試料の採取に御協力いただいた北海道大学演習林の各位に対し，深く感謝の意を表する次第である。

II. 実　　験

1. 抽出分離

1. 試料の調製

実験に使用したヤチダモ (*Fraxinus mandshurica* RUPR. var. *japonica* MAXIM.) は1964年秋，北海道大学苫小牧地方演習林で伐採した樹齢約40年のものである。材部は心材，辺材の区別が明瞭であり，心材，辺材，樹皮の各部分に分けた。各部分を風乾し，

Willey Mill で粉砕し，2 mm のスクリーン通過部分を各々試料とした。この実験に用いたのは樹皮部である。樹皮は内皮と外皮とが，薄層クロマトグラフィーによる予備試験の結果，成分的には変わりがないことを示したので，内皮，外皮に分けることなく試料とした。

アオダモ (*Fraxinus Siebordiana* BL. var. *serrata* NAKAI) についても同様な操作を行ない，2 mm のスクリーン通過部分を試料とした。

2. 抽出および分別

i) 冷水による抽出

粉砕したヤチダモの試料 1.2 kg を，約 3 ℓ の冷水で抽出を 48 時間行なった。この操作を 2 回行ない，あわせた液を 500 mℓ まで減圧濃縮し，濃縮中に生じる沈澱物を濾過して除き，濾液をエーテルで抽出した。エーテル抽出後の母液を次に酢酸エチルで抽出した。有機溶媒に抽出されない残りの液は，5% の濃度になるように硫酸を加え，3 時間加熱して加水分解を行なった。生じる粘稠物を除去し，加水分解液をエーテルで抽出した。抽出残液の一部をとり，炭酸バリウムを加えて中和し，生じる硫酸バリウムを濾別したのち，濃縮し，シラップ状とした。抽出行程および抽出物を Fig. 1 に示した。

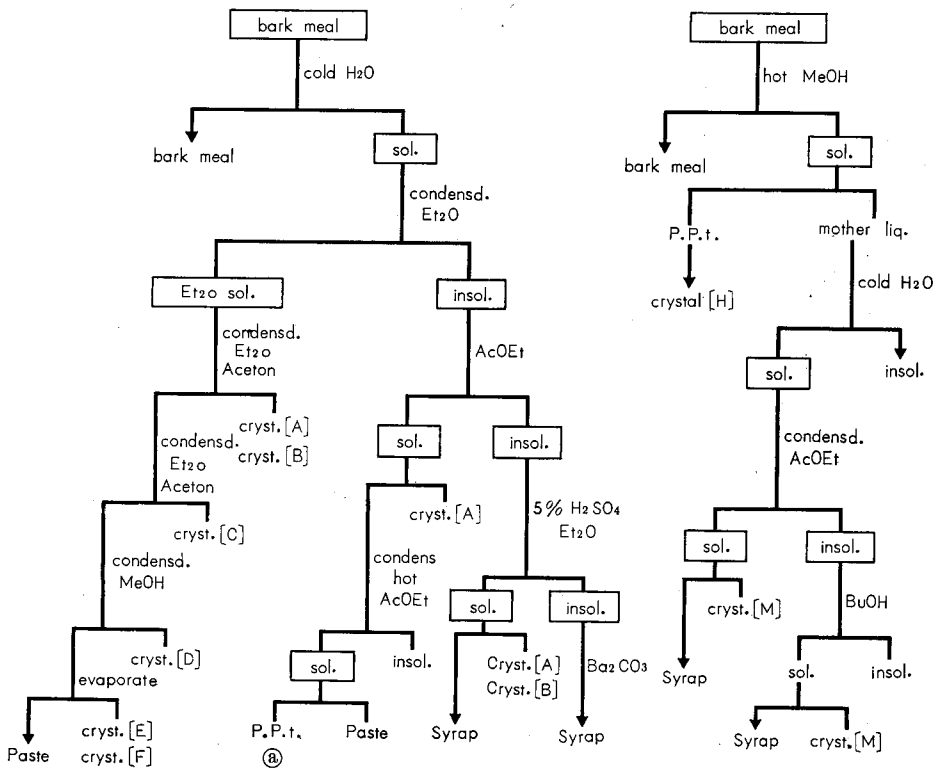

Fig. 1. Isolation scheme of extractives of the bark of Yachidamo, *Fraxinus mandshurica* RUPR. var. *japonica* MAXIM.

ii)　メタノールによる抽出

ヤチダモの試料 0.5 kg を 2 ℓ のメタノールで2回熱抽出し，あわせた抽出液を減圧濃縮した。その際，生じる沈澱物を除去し，濃縮された抽出物に少量の水を加え，可溶部と不溶部とに分別した。水可溶部を減圧濃縮し，得られた抽出物を酢酸エチル，n-ブタノールで順次抽出を行なった。抽出行程および抽出物については Fig. 1 に示した。

iii)　アオダモの抽出

アオダモについては，試料 300 g を石油エーテル，ベンゼン，エーテル，95% エタノールの順に抽出を行なった。

2.　各抽出部のクロマトグラフィーによる検索

樹皮のエーテル可溶部，酢酸エチル可溶部，メタノール可溶部，加水分解母液などについて，ペーパークロマトグラフィー (P.P.C.) および薄層クロマトグラフィー (T.L.C.) を用いて検索を行なった。

1.　ペーパークロマトグラフィー (P.P.C.)

ペーパークロマトグラフィーは次の条件で行なった。

○ 濾　紙：　東洋濾紙 No. 51

○ 展開溶媒：　B.A.W. (n-ブタノール：酢酸：水＝4：1：5)，G-II (キシレン：メチルエチルケトン：ホルムアミド＝100：100：4)，P-I (n-ブタノール：ベンゼン：水：ピリジン＝10：2：5：5)

○ 発 色 剤：　1% 塩化第二鉄アルコール溶液。ジアゾ化スルフアニル酸。アンモニア蒸気。アニリンハイドロジェンフタレート。紫外線ランプ照射。

2.　薄層クロマトグラフィー (T.L.C.)

薄層クロマトグラフィーに用いた条件は次の様である。

○ 薄層用シリカゲル：　ワコーゲル B-5。シリカゲル：水 (1：1)。300 μ の厚さに作層したもの。

○ 展開溶媒：　SG-III (トルエン：ギ酸：ギ酸エチル＝5：1：4)。SG-IV (酢酸エチル：メチルエチルケトン：ギ酸：水＝5：3：1：1)。B.A. (ベンゼン：アセトン＝4：1)。B.C. (ベンゼン：クロロホルム＝4：1)

○ 発 色 剤：　1% 塩化第二鉄アルコール溶液。ジアゾ化スルフアニル酸。50% 硫酸噴霧後 105°C 乾燥 10 分。アンモニア蒸気。紫外線ランプ照射。

3.　化合物の単離・精製

1.　エーテル可溶部

1の2で得られたエーテル可溶部を無水硫酸ナトリウムで脱水したのち，エーテルを溜去し，冷却放冷すると黄色の結晶状物質を析出する。これに少量のエーテル，アセトン

を加えて液に流動性が生ずるくらいにして濾過すると，黄色混晶が得られる。これをエーテルに対する溶解度の差によって，溶けやすい粗結晶 [A] (fraxinol 融点 173°C) と溶けにくい粗結晶 [B] (fraxetin 融点 229°C) とに分けることが出来た。それぞれメタノールによって再結晶をくり返し精製した。分別結晶法によって分れない部分の [A]・[B] の混晶は，カラムクロマトグラフィーを用いて分けることが出来た。[A]・[B] を除去した母液から褐色の固体が析出するが，これをアセトンで再結晶させると，融点 204～205°C の結晶 [C] を与えた。[C] を析出した後の母液にメタノールを加え放置し，溶媒を自然溜去すると，フラスコ底部に白色結晶が析出する。これをジクロロエタンで処理すると，結晶は不溶部として残り，これをアセトンで再結晶させて結晶 [D] (succinic acid) 融点 193°C を得た。更に残液から結晶 [E]・[F] を得たが，赤外線吸収スペクトルからフエノール性物質でないことが分った。[E]・[F] は量的に微量であるため精査の対象から除いた。

2. 酢酸エチル可溶部

酢酸エチル可溶部は，無水硫酸ナトリウムで脱水し，濃縮し放置すると，結晶 [A] が析出した。[A] を除いた母液を濃縮し，熱酢酸エチルで再び抽出すると，可溶部と，粘稠性の不溶部とに分れた。可溶部を冷却放置すると，淡黄色の沈澱を生じる。これは粉末ⓐとして得られた。

ⓐ を加水分解すると結晶 [A]・[B] を含む 2～3 個のアグリコンを生成し，加水分解母液中にグルコースが存在することを薄層クロマトグラフィーおよびペーパークロマトグラフィーで認めた。(p 196 参照)

3. 抽出残液

有機溶媒で抽出されてこない残液中には，フエノール類は配糖体として存在するか，高分子のものであろうと考えられる。そこで，これを加水分解し，エーテル可溶部のアグリコンを得ようと試みた。

抽出液に 5% の濃度となる様に硫酸を加え，2 時間加熱して加水分解を行ない，これをエーテルで抽出した。エーテル可溶部から結晶として [A]・[B] を得た。加水分解液は炭酸バリウムで中和し，生じる硫酸バリウムを除去し，濾液をシラップとし糖の検索に用いた。

4. メタノールによる抽出部

メタノール抽出液を濃縮する際に生じる沈澱を石油エーテル処理し，石油エーテル可溶部から結晶 [H] (β-sitosterol) 融点 140°C を得た。残りのメタノール抽出物を水で処理して，可溶部について，酢酸エチル，n-ブタノールで順次抽出した。各々の抽出物中より白色結晶 [M] (mannitol) 融点 127°C を得た。

5. カラムクロマトグラフィー

樹皮エーテル可溶部から結晶 [A]・[B] を除いたエーテル可溶部には [A]・[B] をも含めてかなりのスポットが認められるので，これら微量成分の分離をカラムクロマトグラフィーを用いて行なった。

a) シリカゲルカラム[2)]

カラムクロマトグラフィー用のシリカゲルをエーテルに懸濁し，直径 15 mm，長さ 40 cm のカラムにつめ，最上部に試料を付着させたシリカゲルをのせて，エーテル，アセトン，メタノールの順に溶出した。

b) ポリアミドカラム[3)]

ポリアミド (ワコーポリアミド C-200) を水に懸濁し，湿式法でカラムを調製した。水とメタノールの混合物 (水：メタノール＝2：1, 1：1, 1：2, 0：1) を順次流して各フラクションを得，これを検索した。

4. フラキシノール (Fraxinol) の合成[4)]

フラキシノールの最終確認のため合成した。その合成順を Fig. 2 に示した。

Step 1. pyrogallol trimethyl ether の合成[5)]

ピロガロール 17 g，水酸化ナトリウム 40 g を 250 mℓ の水に溶解し，これに 34 mℓ のジメチル硫酸を加え，20 分間撹拌する。そのあと更に，水酸化ナトリウム 15 g を溶し

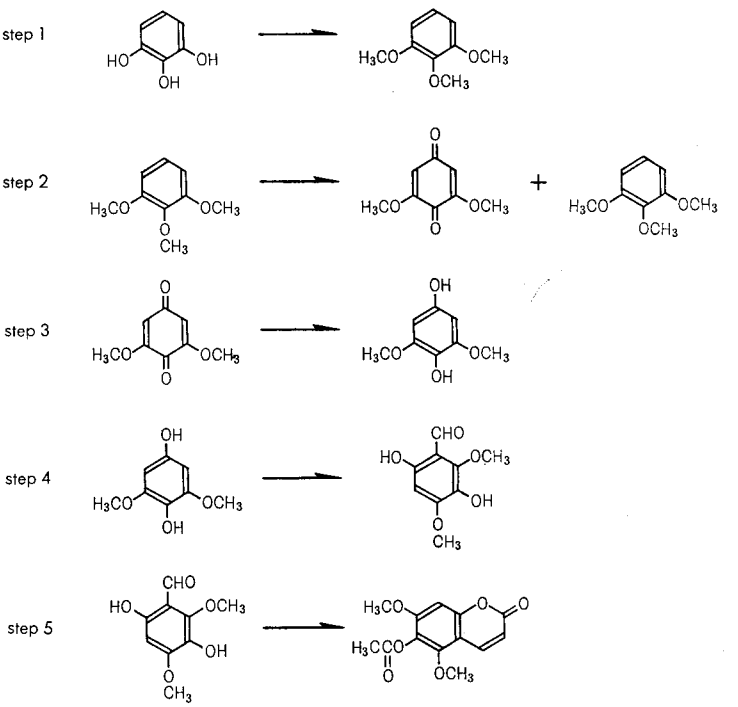

Fig. 2. Synthesis scheme of fraxinol acetate.

た水溶液を加え，3 時間沸とうさせる。一夜放置後，析出する硫酸ナトリウムを濾過する。濾液をエーテル 300 mℓ で 3 回抽出し，無水硫酸ナトリウムで脱水，溶液を 30 mℓ まで濃縮し，抽出物を冷却すると結晶が析出する。このものは若干着色しているので，更に 5 mmHg，115°C で蒸留し，精製し無色結晶を得た。融点 42～43°C (文献値 47°C[5]) 収量約 10 g。

Step 2.　chotoquinone の合成

ピロガロールトリメチルエテール 9 g を無水エタノール 50 mℓ にとかし，比重 1.2 に調製した硝酸を加え，15～20 分加熱し還流させる。赤褐色に反応する。反応後，すぐ黄褐色沈澱が生じるが，これを濾別し，反応液を放冷すると白色結晶を得た。収量 3.8 g。融点 240～250°C (文献値 255°C) のコトキノンを得，溶液を濃縮すると更に淡黄色の結晶が析出する。これは融点 95～96°C (文献値 99～100°C) の 5-ニトロピロガロールトリメチルエーテルである。収量 4.2 g。

Step 3.　2, 6-dihydroxyquinone の合成

コトキノン 3.1 g に，塩化第二錫 12 g，水 40 mℓ，濃塩酸 20 mℓ を加え，10 分間沸とうさせ，放置するとリン片状結晶を析出する。濾過し，析出物を水で水洗する。融点 162～163°C (文献値 166°C)。収量 1.5 g。

Step 4.　2, 4-dimethoxy-3-6-dioxy benzaldehyde の合成

2, 6 ジメトキシハイドロキノン 1.5 g にシアン化亜鉛 3.2 g を 20 mℓ の無水エーテルにとかし，乾燥塩酸を吹き込みつつ攪拌し，2.5 時間反応させると，黄色の油状物質が分離してくる。これをエーテルで洗滌し，500 mℓ の水を加えて 10 分間加熱し冷却[6] すると褐色リン片状結晶が析出する。熱水で再結晶すると，融点 139°C の結晶を与えた。収量 0.85 g。

Step 5.　5, 7-dimethoxy-6-acetylcoumarin の合成

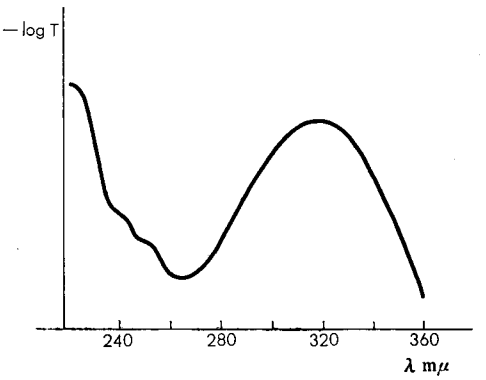

Fig. 3.　Ultra-violet spectrum of synthesised fraxinol acetate in ethanol.

2, 4 ジメトキシ 3, 6 ジオキシベンズアルデヒド 0.8 g に無水酢酸ナトリウム 0.8 g と無水酢酸 7 mℓ を加え，170～160°C のオイルバス上で 8 時間還流させたのち，反応物を減圧乾固し，水を加える。これをクロロホルムで抽出する。クロロホルム抽出液を濃縮し，無水エタノールに転溶する。冷却すると，結晶が析出する。メタノールで再結晶。融点 138°C の白色針状晶となる。収量 0.6 g。

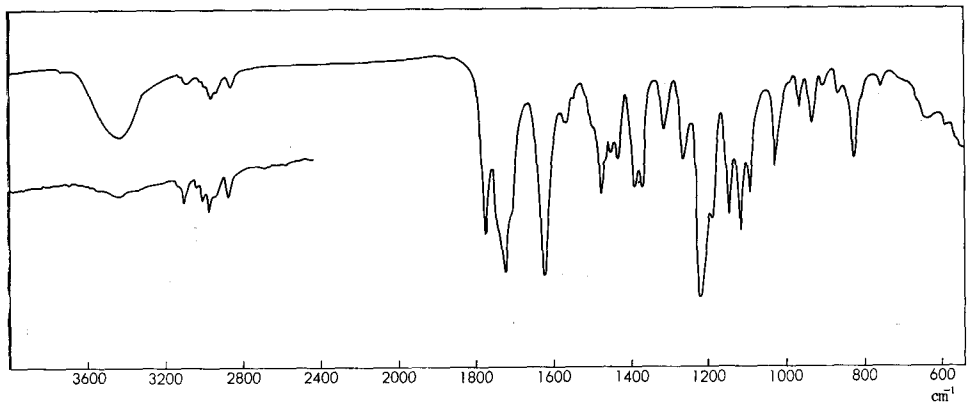

Fig. 4. Infra-red spectrum of synthesised fraxinol acetate.

Fig. 3 に合成フラキシノールアセテートの紫外線吸収スペクトル (U.V. スペクトル) 図を Fig. 4 に赤外線吸収スペクトルを示した。Fig. 4 の 3400 cm^{-1} 付近の吸収は水分によるものであることが sample の乾燥によって吸収が消滅したことから分った。

III. 結果および考察

1. 物質の確認

A クマリン誘導体

1. フラキシノール (Fraxinol: 結晶 [A])

1-i. 化学的性質

エーテル可溶部から得られる結晶 [A] は，メタノールで再結晶をくり返すと，淡黄色長針状晶となり，更に無水エタノールで再結晶すると微針状晶となった。融点は 172～173°C である。塩化第二鉄のアルコール溶液による反応は赤褐色である。T.L.C. 上で紫外線ランプを射照すると，黄色に発色する。アンモニア蒸気に触れると，赤褐色に螢光が変化する。同じく，T.L.C. 上でジアゾ化スルファニル酸で黄色，50% 硫酸を噴霧し，105°C で 10 分間加熱すると輝黄色となる。

元素分析値　C: 59.24%, H: 4.46%

理　論　値　$C_{11}H_{10}O_5$ として　C: 59.64%, H: 4.50%

1-ii. 誘　導　体

a) アセチル誘導体

結晶 [A] を 50 mg 取り，これに 5～6 倍の脱水ピリジンと無水酢酸を加え，一夜放置後，撹拌下，水中に滴下すると，白濁して沈澱を生じる。これを濾過し，アルコールから再結晶すると白色結晶を得た。融点は 140～141°C であった。塩化第二鉄による反応は陰

性である。合成フラキシノールアセテートとの混融試験において融点降下は認められなかった。

元素分析値　C：58.89%，H：4.46%

理　論　値　$C_{13}H_{12}O_6$ として　C：59.09%，H：4.54%

b)　メチル誘導体

結晶 [A] 50 mg をエーテルにとかし，ニトロソメチル尿素を 50% 水酸化カリウム溶液で分解して生じるジアゾメタンのエーテル溶液を加えて一夜放置する。エーテルを溜去したあと淡黄色の結晶が析出しているが，これをメタノールで再結晶し，白色針状晶，融点 74～75°C を得た。塩化第二鉄反応は陰性である。

元素分析値　C：62.38%，H：5.12%

理　論　値　$C_{12}H_{12}O_5$ として　C：62.01%，H：5.12%

1-iii.　クロマトグラフィー的挙動

薄層クロマトグラフィーによるフラキシノールの挙動については，Table 1 にまとめて示した。

Table 1.　R_f values and colour reactions of fraxinol and its derivatives on T.L.C.

	R_f value	$FeCl_3$	Diazotised sulfanilic acid	50% H_2SO_4	Under U. V. lamp	
					Visible	NH_3
Fraxinol [A]	0.53	reddish brown	yellow	yellow	yellow	reddish brown
[A] acetate	0.63	none	none	yellow	yellow	violet
Synthesised [A] acetate	0.64	none	none	yellow	yellow	violet
[A] methyl ether	0.68	none	none	yellow	violet	violet

Wako silicagel: water (1 : 1) 300 μ, 30 minutes 105°C dried.
Mobil phase; toluene: formic acid; ethyl formate (5 : 1 : 4).

1-iv.　吸収スペクトル

a)　紫外線吸収スペクトル

Fig. 5 にフラキシノールおよびその誘導体とアルカリシフトさせた紫外線吸収スペクトル図を示した。これらの吸収曲線は，中林[7]らのクマリン誘導体における紫外線吸収スペクトルの研究結果と比較検討することによって，ある程度の解釈が可能である。Fig. 6 に中林らの結果を引用した。クマリン自体の吸収は 270 mμ，312 mμ に吸収をもち，短波長側の高強度の吸収帯を first primary band，長波長側の低強度の吸収帯を secondary band と呼び，これらをベンゼンの 200 mμ 付近と 240～260 mμ の吸収帯のシフトしたもの，また，230 mμ 付近に現われる吸収帯を second primary band と呼び，ベンゼンの

180 mμ の吸収のシフトしたものと考え，各々の誘導体について考察している。

Fig. 5 の実線で示したのがフラキシノールであるが，232 mμ の λ_{max} は，5, 6 位に水酸基又はメトキシル基を有するクマリン誘導体に特有に生じる吸収であり，ベンゼンの 180 mμ の band のシフトした second primary band である。310 mμ, 345 mμ の λ_{max} については，両者の波長の比が 1.11 (Table 4 参照) であることから，first primary band および secondary band であると考えられる。このうち 345 mμ の吸収は，6 位に水酸基又はメトキシル基をもつクマリン誘導体に生じる吸収帯に一致し，310 mμ の吸収は 5, 7 ジメトキシクマリンの first primary band に近い吸収と考えると，これらを総合して，5, 7 ジメ

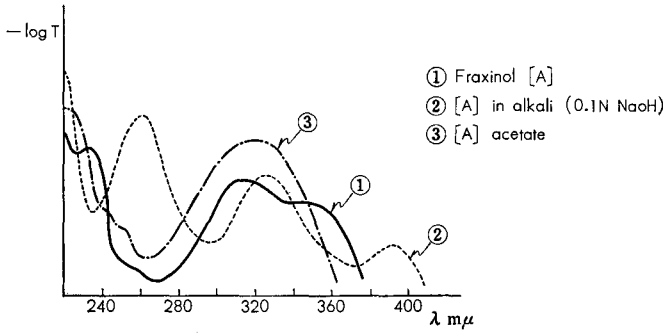

Fig. 5. Ultra-violet spectra of fraxinol [A] and its derivatives in ethanol.

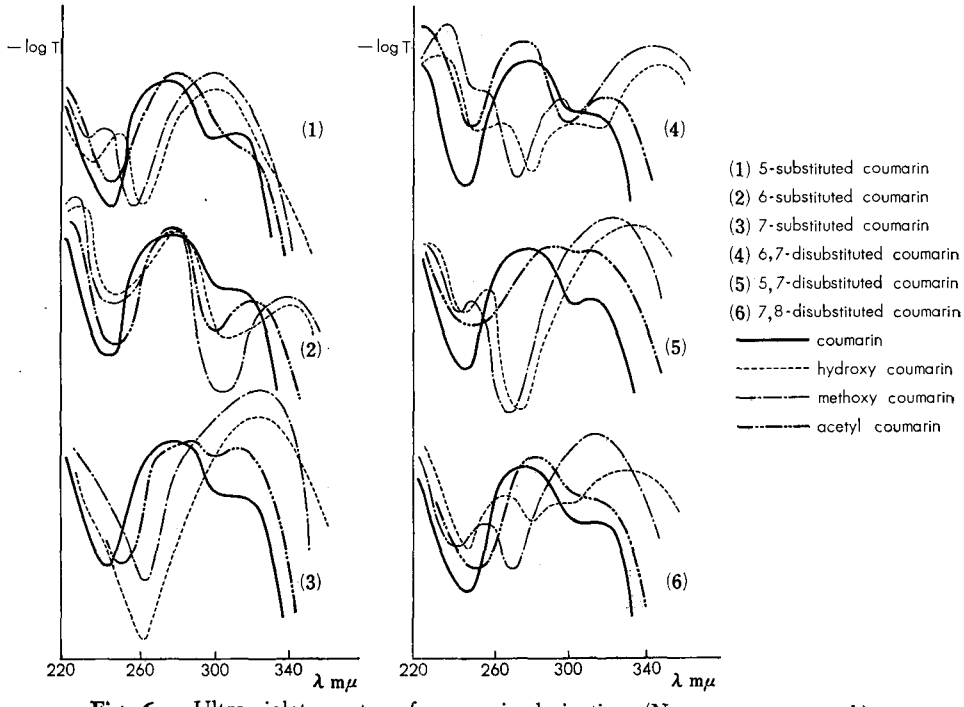

Fig. 6. Ultra-violet spectra of coumarin derivatives (NAKABAYASHI et al.).

Table 4. Resalts of ultra-violet absorption spectra of fraxinol, fraxetin and their derivatives

	2nd prim. band	3rd prim. band	1st prim. band		Secondary band	$\lambda_{sec.}/\lambda_{1st.}$*	m.p.
				$\Delta\lambda$***			
	λ_{max} mμ	λ_{max} mμ	λ_{max} mμ		λ_{max} mμ		(°C)
Fraxinol [A]	232	258	310	40	345	1.11	173
[A] in alkali**	258	—	328	58 (18)	391 (46)	1.31	—
[A] acetate	—	245, 250	320	50	—	—	140
[A] methyl ether	—	244, 253	323	53	—	—	74
Fraxetin [B]	—	255	—	—	344	—	229
[B] in alkali**	—	280	—	—	407	—	—
[B] acetate	226	—	281	11	340	1.20	193
[B] methyl ether	230	—	291	22	339	1.16	102

* Proportion of $\lambda_{sec.}$ to $\lambda_{1st.}$ ** Alkali; 0.1 *N* NaOH.
*** Shift from coumarin's absorption.

トキシ-6-ハイドロキシクマリン (フラキシノール) は図の様な曲線になると思われる。

破線で示した曲線はフラキシノールのアルカリによるシフトした図である。これはかなり特徴的で 220 mμ の second primary band が 260 mμ にシフトし，吸光度が大きくなっているが，345 mμ のシフトした 391 mμ の吸光度は他のクマリン誘導体 (Fig. 10, 14 参照) の様に大きくならない。これは，6 位に置換した水酸基はクマリンの共鳴構造への寄与が最も小さいことに原因しているものと考えられる。

アセテートの吸収スペクトルは一点鎖線で示した。フラキシノールの吸収であった 310 mμ と 345 mμ の二つの吸収帯が 320 mμ に融合している。6 位の水酸基のアセチル化によって，6 位の影響がなくなり，5,7 ジメトキシクマリンの吸収そのものに近くなったと考えられる (Fig. 6 参照)。

メチルエーテルの吸収曲線は全くアセテートの場合と同じ曲線となり，アルカリによるシフトはないので，完全にメチル化していることが分る。アセテートの場合と同じ様に 6 位の水酸基の影響がなくなり，5,7 ジメトキシクマリンの吸収曲線に近くなっている。

b) 赤外線吸収スペクトル

フラキシノールとその誘導体の赤外線吸収スペクトル図を Fig. 7, 8 および 9 に示した。フラキシノールのカルボニルの吸収は 1690 cm^{-1} にあり，これは，クマリンそのもののカルボニルの吸収[8] が 1724 cm^{-1} であることから比べると，かなり低波数領域へシフトしている。これは置換基によるクマリン構造の共鳴への寄与に伴い，共役カルボニルとしてより長波長領域で吸収すると考えられる。メチル誘導体では 1710 cm^{-1}，アセチル誘導体では 1715 cm^{-1} となり，次第にクマリンそのものの吸収位置に近づいている。これは，置換基の *o*-, *p*-置換効果の大きさの順が $OH > OCH_3 > CH_3 > OCOCH_3$ の順に減少する

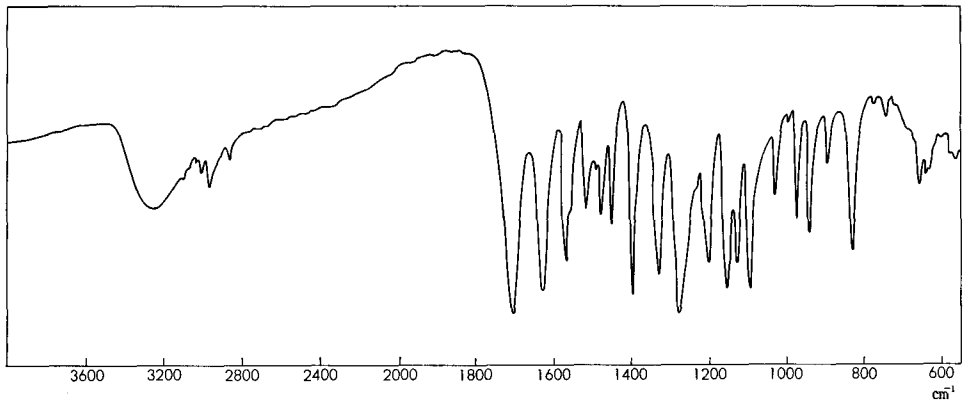

Fig. 7. Infra-red spectrum of fraxinol (crystal [A]).

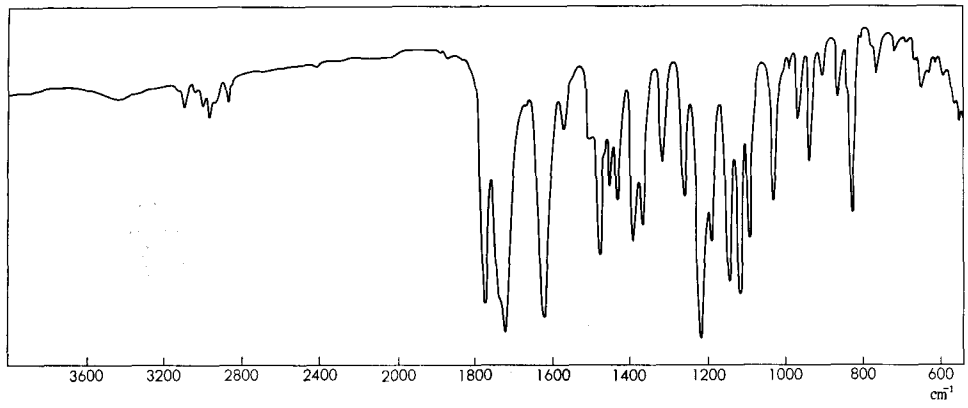

Fig. 8. Infra-red spectrum of fraxinol acetate.

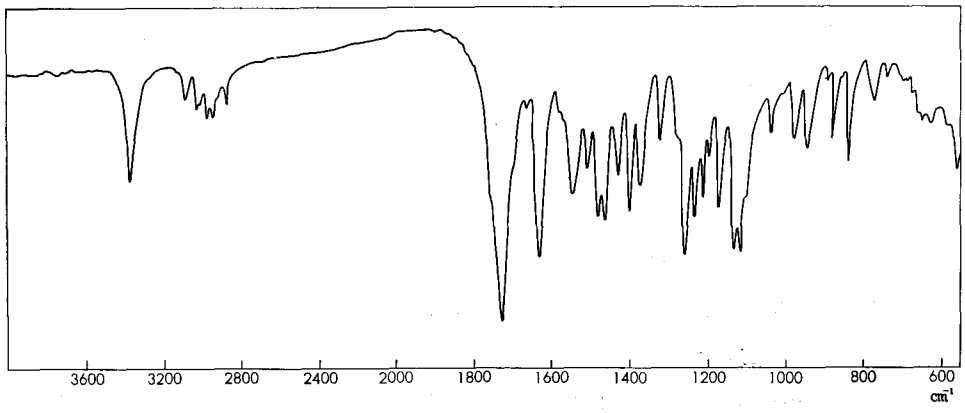

Fig. 9. Infra-red spectrum of fraxinol methyl ether.

ためと考えられる。この関係は紫外線吸収スペクトルにおける置換基の相異によるシフトの関係に相似している。1630 cm^{-1}～1600 cm^{-1} にかけての吸収は，クマリン骨格のエチレンの二重結合による吸収と思われるが，通常の $\nu_{C=C}$ が 1660 cm^{-1}～1640 cm^{-1} であることに比べると，いずれも低波数領域へシフトしているがこれはクマリンの共鳴構造によってエチレンの C=C 結合が単結合性を帯びるために red shift したものと考えられる[8]。置換基によるシフトの変化は，置換基の位置と種類とによって共鳴構造への影きようが変化して生じるものと思われる。フラキシノール誘導体のいずれもが，1580 cm^{-1} 付近にあったベンゼン核の吸収が，はっきりと現われていない事については，置換基の M 効果によってベンゼン核の吸収が，$\nu_{C=C}$ の吸収位置にシフトしたものと考えられる。フエノール性水酸基の吸収は，ν_{OH} が 3320 cm^{-1}，ν_{C-O} が 1270 cm^{-1} にあるが，メチル化，アセチル化によってこれら吸収は消滅し，アセチル誘導体では，新たに 1715 cm^{-1} にアセチル基のカルボニル基による吸収と，1250 cm^{-1}～1210 cm^{-1} にアセテート吸収帯が生じるためアセチル化したことが明瞭に示される。

2. フラキセチン (Fraxetin : 結晶 [B])

2-i. 化学的性質

結晶 [B] は，メタノールから再結晶すると，黄色リン片状結晶となり，融点 230～232°C であった。塩化第二鉄アルコール溶液との反応は暗緑色である。T.L.C. 上で紫外線ランプを照射すると緑色に近い螢光を発し，アンモニア蒸気に触れると暗緑色に変化する。ジアゾ化スルファニル酸で黄色，50% 硫酸を噴霧後 105°C で 10 分間加熱すると輝黄色となる。標品との混融により融点降下を見ない。

元素分析値　C : 57.69%，H : 3.85%

理　論　値　$C_{10}H_{18}O_5$ として　C : 57.79%，H : 4.03%

2-ii. 誘　導　体

a) アセチル誘導体

結晶 [B] を 50 mg とり，これに脱水ピリジン，無水酢酸を 5～6 倍加え，一夜放置する。析出した結晶を濾過し，よく水洗する。白色針状晶。融点 192～194°C であった。塩化第二鉄反応は陰性であった。

元素分析値　C : 58.89%，H : 4.46%

理　論　値　$C_{13}H_{12}O_6$ として　C : 59.09%，H : 4.45%

b) メチル誘導体

結晶 [B] を約 30 mg とり，ジアゾメタンで常法によりメチル化する。一夜放置後，析出する黄色針状晶をメタノールで再結晶し，融点 102°C の結晶を得た。塩化第二鉄反応は陰性であった。標品のメチル誘導体との混融により融点降下をみない。

元素分析値　C：61.17%，　H：5.03%

理　論　値　$C_{12}H_{12}O_5$ として　C：61.01%，　H：5.12%

2-iii. クロマトグラフィー的挙動

フラキセチン [B] のクロマトグラフィーについては，T.L.C. は Table 2 に，P.P.C. については Table 3 に示した。

Table 2. R_f values and colour reactions of fraxetin and its derivatives on T.L.C.

	R_f value	$FeCl_3$	Diazotised sulfanilic acid	50% H_2SO_4	Under U.V. lamp	
					Visible	NH_3
Fraxetin [B]	0.32	green	yellow	yellow	green	dark green
[B] acetate	0.60	none	none	yellow	violet	light violet
[B] methyl ether	0.73	none	none	yellow	violet	light violet

Wako silicagel: water (1:1) 300 μ, 30 minutes 105°C dried.
Mobil phase; toluene: formic acid: ethyl formate (5:1:4).

Table 3. R_f values and colour reactions of fraxetin and its methyl ether on P.P.C.

	R_f value	$FeCl_3$	Diazotised sulfanilic acid	Under U.V. lamp	
				Visible	NH_3
Fraxetin [B]	0.69 (0.08)	green	yellow	green	dark green
[B] methyl ether	0.80 (0.67)	none	none	violet	light violet

Paper; Toyo filter paper No. 51.
Mobil phase {n-buthanol: acetic acid: water (4:1:5).
{(　); xylene: methylethylketone: formamide (100:100:4).

2-iv. 吸収スペクトル

a) 紫外線吸収スペクトル

フラキセチンとその誘導体，およびアルカリ (0.1 N NaOH) によるシフトした曲線を Fig. 10 に示した。実線がフラキセチンの吸収曲線であるが，λ_{max} が 344 mμ であり，first primary band と secondary band は融合している。Fig. 6 に示した。6 メトキシクマリンあるいは，7,8 ジハイドロキシクマリンの secondary band に近いが，first primary band に相当する吸収がなくなっているのが特徴的である。255 mμ の吸収は吸光度の大きさから partial absorption と思われる。

アルカリによって 344 mμ の λ_{max} は 407 mμ までシフトしている。7 位に遊離の水酸基がある場合は，アルカリによって secondary band が 400 mμ 近くへシフトするが，これは 7 位がクマリンの共鳴構造に最も寄与する位置であり，水酸基のイオン化によって

シフトするものと考えられる。

アセテートの吸収曲線は一点鎖線で示したものであるが，7位の水酸基のアセチル化によって，first primary band はクマリン自体の吸収に近くなり 280 mμ となる。340 mμ の λ_{max} は 6 位のメトキシル基によるものと考えられる。

メチルエーテルの吸収曲線は二点鎖線で示したが，メチル誘導体の方がアセチル誘導体よりも長波長へシフトし 292 mμ に first primary band が生じており，これは，置換基による *o*-, *p*-置換効果の大きさが，$OH > OCH_3 > CH_3 > OCOCH_3$ の順であることからもうなずける。

両誘導体に共通しているのは 230 mμ 付近に second primary band が新たに生じることである。これは，7位の水酸基をアルキル化したときに 6-メトキシの影響が出てくるものと考えられる。

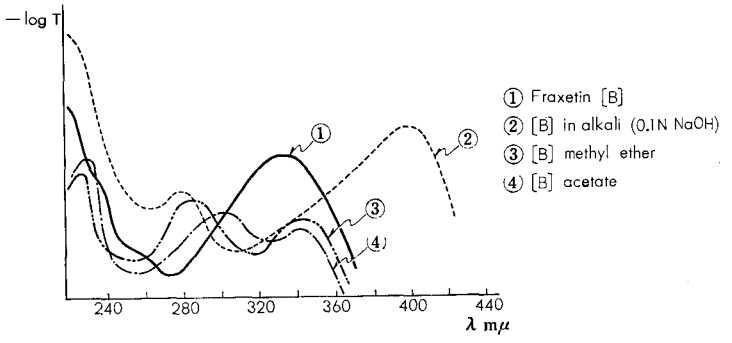

Fig. 10. Ultra-violet spectra of fraxetin [B] and its derivatives in ethanol.

b) 赤外線吸収スペクトル

フラキセチンとその誘導体の赤外線吸収スペクトル図を Fig. 11, 12 および 13 に示した。カルボニルの吸収は，1690 cm^{-1} にあるが，メチルエーテルでは 1715 cm^{-1}，アセテートでは 1738 cm^{-1} にある。アセテートの場合には，アセチル基による吸収が二つに分れ 1785 cm^{-1} と 1765 cm^{-1} に出ている。フラキセチンの場合にはフラキシノールの場合と異なり，その誘導体にしたときに 1610～1630 cm^{-1} の領域にメチレンの $\nu_{C=C}$ の吸収がなくなり，逆にベンゼン核の吸収 (1567 cm^{-1}～1576 cm^{-1}) のみになっている。これはフラキシノール誘導体の場合と比べてみると，より共鳴構造をとりやすくなっているためエチレンの二重結合性が弱まったため低波数領域にシフトしたものと考えられる。フラキセチンの水酸基の吸収は 3320 cm^{-1} で，フラキシノールよりも高波数側に出ている。この吸収はいずれの誘導体のときにも消滅し，新たにメトキシル基，アセチル基の吸収が現われているので，メチル化，アセチル化されていることを示す。

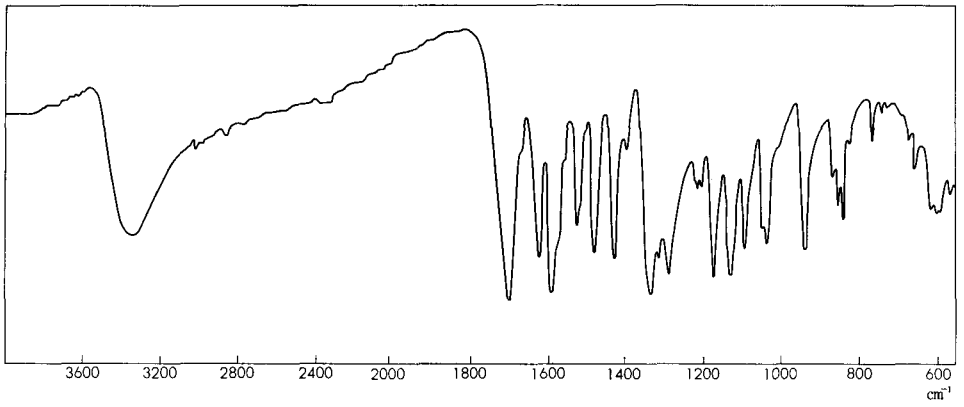

Fig. 11. Infra-red spectrum of fraxetin (crystal [B]).

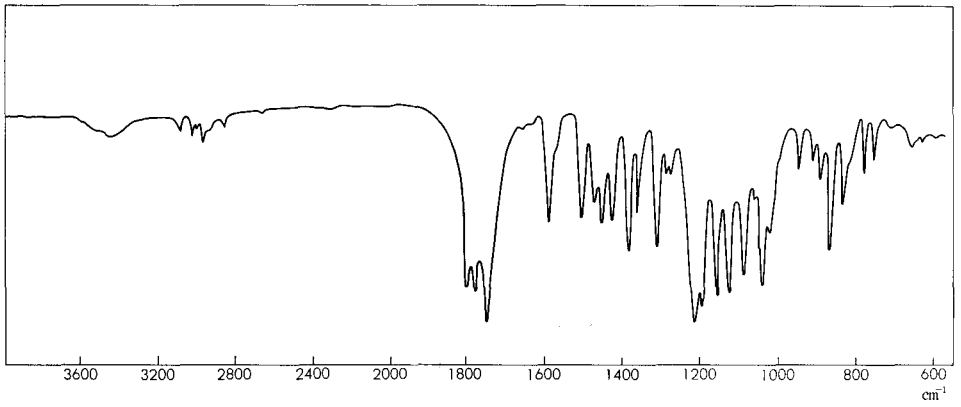

Fig. 12. Infra-red spectrum of fraxetin acetate.

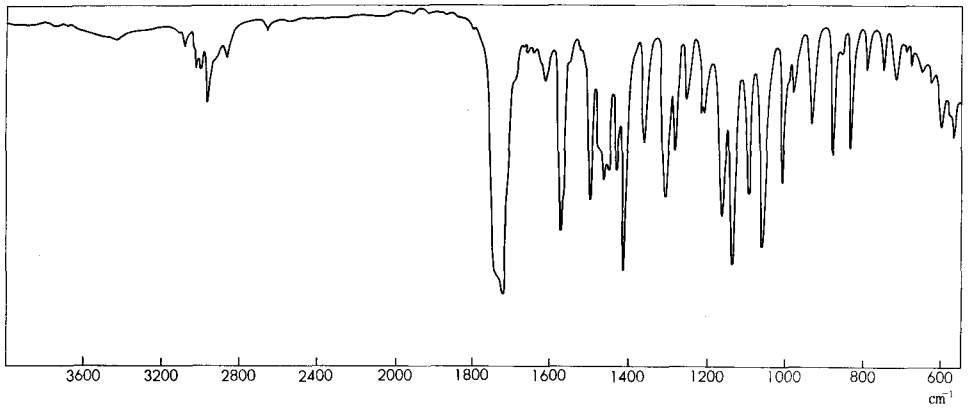

Fig. 13. Infra-red spectrum of fraxetin dimethyl ether.

3. エスクレチン (Aesculetin) とエスクリン (Aesculin)[9]

エスクレチン，エスクリンについては，単離されなかったが，クロマトグラフィー的に同定された。T.L.C. および P.P.C. の結果を Table 5 にまとめて示した。スポット I, II がそれぞれエスクレチン，エスクリンに相当するスポットとなった。

また比較のため紫外線吸収スペクトル図を Fig. 14 および赤外線吸収スペクトル図を Fig. 15, 16 に載げた。

Fig. 14 に示されるのは，エスクレチンのアルカリシフト図であり，secondary band が 420 mμ までシフトしている。

Table 5. R_f values of aesculetin, aesculin and their derivatives on T.L.C. and P.P.C.

	T.L.C.	P.P.C.		Colour reaction $FeCl_3$
	SG-III	B.A.W.	G-II	
Aesculetin	0.33	0.80	0.06	green
Spot I	0.34	0.79	0.06	green
Aesculetin methyl ether	—	0.84	0.59	none
Aesculin	0.00	0.49	0.00	green
Spot II	0.00	0.48	0.00	green

Paper; Toyo filter paper No. 51.
Mobil phase; SG-III; toluene: formic acid: ethyl formate (5 : 1 : 4)
B.A.W.; n-buthanol: acetic acid: water (4 : 1 : 5)
G-II; xylene: methylethylketone: formamide (100 : 100 : 4).

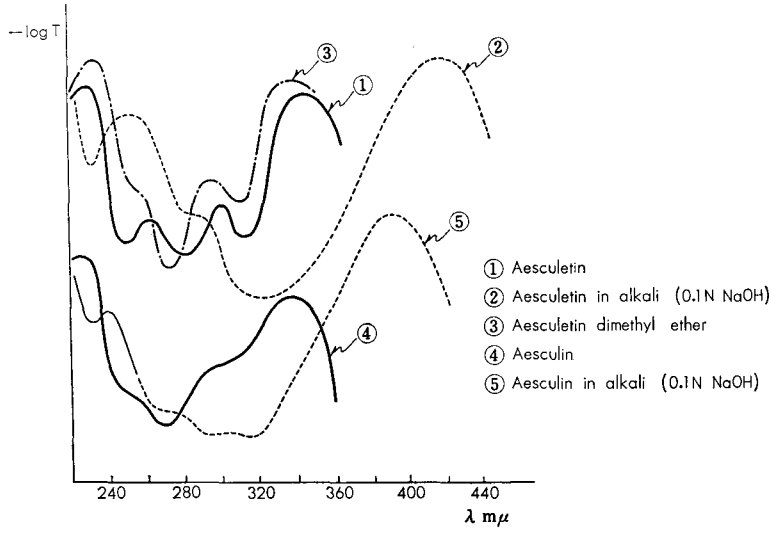

Fig. 14. Ultra-violet spectra of aesculetin, aesculetin dimethyl ether and aesculin in ethanol.

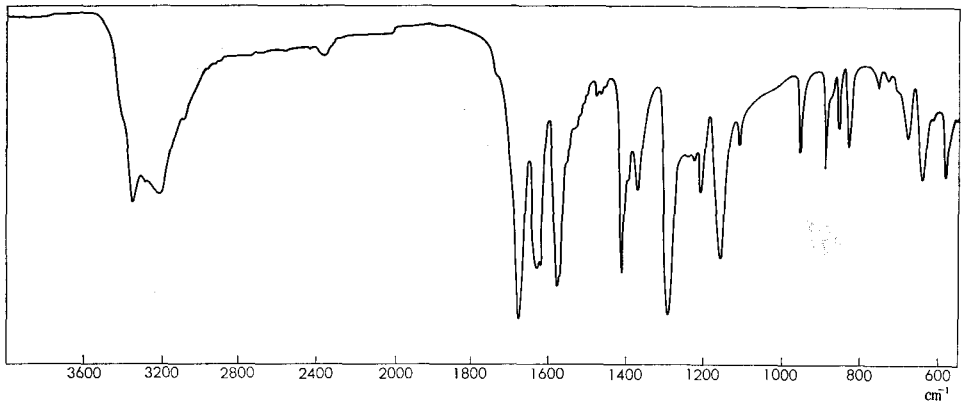

Fig. 15. Infra-red spectrum of aesculetin.

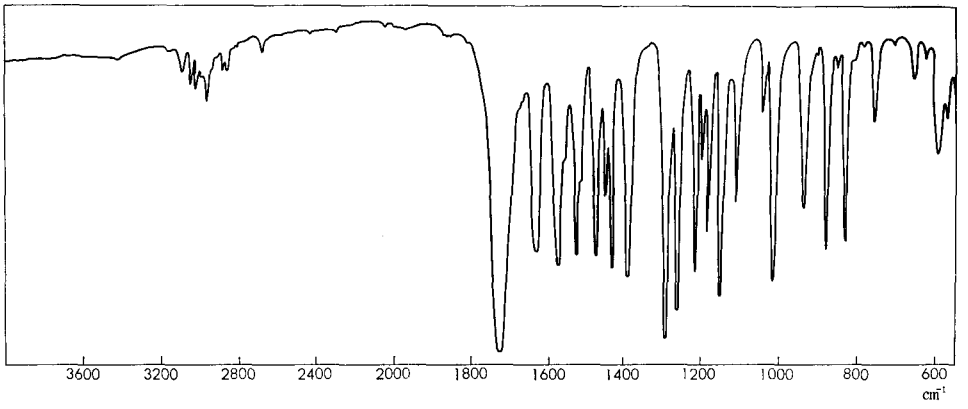

Fig. 16. Infra-red spectrum of aesculetin dimethyl ether.

エスクリンの場合は配糖体となっているためエスクレチンほどシフトしないが，7位の水酸基が遊離であるので 400 mμ までシフトし，他の 7-ハイドロキシクマリンと同程度シフトしていることがわかる。

Fig. 15 および 16 にエスクレチンとそのメチル誘導体の赤外線吸収スペクトルを示した。エスクレチンそのものは，メトキシル基をもたないので全体の吸収はフラキシノール，フラキセチンに比べると単純になっている。カルボニルの吸収は 1670 cm^{-1} で，クマリンの 1724 cm^{-1} に比べると 54 cm^{-1} も red shift しているが，メチル誘導体では 1710 cm^{-1} となっている。エスクレチンの場合には，メチル化しても $\nu_{C=C}$ とベンゼン核の吸収は別々に現われており，フラキシノール，フラキセチンの場合と異つているが，これも置換基の位置に影きようされるものと思われる。水酸基の吸収が 3330 cm^{-1} と 3200 cm^{-1} に二つ出ているが，メチル化によってこれらは消滅し，1250～1010 cm^{-1} にメトキシル基の吸収が現われている。

Table 11. Results of infra-red spectra of fraxinol, fraxetin, aesculetin and their derivatives

	ϕ-OH	ν C-H		>C=O		>C=C<		δ C-H		C-O-C (C-O CH_3)	C-O-(OH)	O-C(=O)-CH_3 actyl group	R>C=C<R H H	
		CH_3, CH,	O-CH_3	acetyl group	δ-lactone	R-C=C-R H H	⬡	CH_3, (CH)					R>C=C<R H H	⬡
Faxinol [A]	3220	2990, 2950, 2900	2850	—	1690	1620	1550 1500	1480, 1470, 1380, 1190, 1145, 1115,	1440 1320	1080 1020	1270	—	930	960, 885, 820, 760,
[A] methyl ether	—*	2995, 2950, 2920	2850	—	1716	1630	1530 1500	1450, 1415, 1385 1310, 1250, 1220 1200, 1182, 1151 1105, 1120,	1460 1360	1021 1250	—	—	930	960, 860, 822, 755,
[A] acetate	—**	2995, 2955 2920,	2850	1765	1715	1614	1500	1495, 1425, 1380 1360, 1180, 1140 1110,	1470 1440 1310	1085 1020	—	1250 1210	930	960, 900, 855, 820, 755,
Fraxetin [B]	3320	2990～2950	2850	—	1690	1611	1580 1520	1480, 1420, 1390 1300, 1190, 1200 1160, 1120,	1460 1320	1085 1025	1320 1275 1160	—	930	850, 840, 830 750, 730,
[B] methyl ether	—**	2990～2950	2850	—	1715	1600	1567	1493, 1405, 1443 1420, 1220, 1290 1270, 1085, 1150 1125,	1455 1345	1045 1240	—	—	920	866 (850), 780, 755, 700
[B] acetate	—**	2990～2960	2850	1785 1765	1735		1576 1560	1412, 1370, 1300 1270, 1200, 1185 1150, 1115, 1075 1010,	1455 1345 1455	1030 1260	—	1200 (1185)	940	900, 880, 855, 820, 800, 760, 740
Aesculetin [L]	3330 3200	2990, 2960	—	—	1670	1620 (1610)	1570 1560	1465, 1450			(1362) 1283 (1200)	—	945	880, 850, 820, 740
[L] methyl ether	—**	2990, 2960 2930, 2900	2850 (2830)	—	1710	1615	1570	1440, 1425, 1385 1280, 1205, 1175 1440, 1100,	1460	1251 1030 1010	—	—	930	870, 822, 740,

Measured in KBr tablet, * 3350 cm^{-1} (phenolic ?) ** 3420 cm^{-1} (H_2O).

赤外線吸収の結果を Table 11 にまとめて示した。

B その他の化合物

1. β-シトステロール（β-Sitosterol：結晶 [H]）

結晶 [H] は，樹皮のメタノール可溶部から得られた。樹皮のメタノール抽出液を濃縮し，生じる沈澱を石油エーテルで処理し，石油エーテル可溶部を濃縮して生じる結晶をメタノールから再結晶して，融点 139～140°C の無色針状晶を得た。ジアゾ化スルファニル酸，塩化第二鉄反応はいづれも陰性。Liebermann-Burchard 反応は赤色⟶紫紅色⟶青緑色へと変化し，ステロイド系の特徴を示した。T.L.C. 上で硫酸・噴霧後 105°C で5分間加熱するとピンクから赤色の呈色反応を示す。

標品の β-シトステロールと混融試験をして融点の降下は認められなかった。

元素分析値　C：83.35%，H：12.05%

理論値　$C_{29}H_{50}O$ として　C：83.99%，H：12.15%

1-i. アセチル誘導体

結晶 [H] を約 50 mg，これに 5～6 倍の脱水ピリジン，無水酢酸を用いて，アセチル化した。一夜放置後，過剰の水を加えると，リン片状の結晶が浮く様にして析出する。アルコールから再結晶し，融点 127～128°C の無色針状晶を得た。標品との混融により融点降下はなかった。

元素分析値　C：81.42%，H：11.28%

理論値　$C_{31}H_{52}O_2$ として　C：81.14%，H：11.40%

1-ii. 薄層クロマトグラフィー

結晶 [H] の T.L.C. について Table 6 に示した。

Table 6. R_f values of β-sitosterol and its acetate on T.L.C.

	B.A.	B.C.	ISG-II	Colour reaction 50% H_2SO_4 105°C 10 min.
β-Sitosterol [H]	0.67	0.20	0.58	reddish pink
[H] acetate	—	—	0.71	reddish pink

Wako silica-gel: water (1:1) 300 μ, 30 min. 105°C dried.

Mobil phase; B.A.; benzene: acetone (4:1).
B.C.; benzene: chloroform (4:1).
SG-III; toluene: formic acid: ethylformate (5:1:4).

1-iii. 赤外線吸収スペクトル

Fig. 17 に [H] の赤外線吸収スペクトル図を示した。

3420 cm^{-1} に水酸基の吸収，2850～2980 cm^{-1} にかけてメチル，メチレンの ν C-H 伸縮振動吸収，1460，1440 cm^{-1} に δ C-H 変角振動，1380～1370 cm^{-1} に二つに分れた吸収

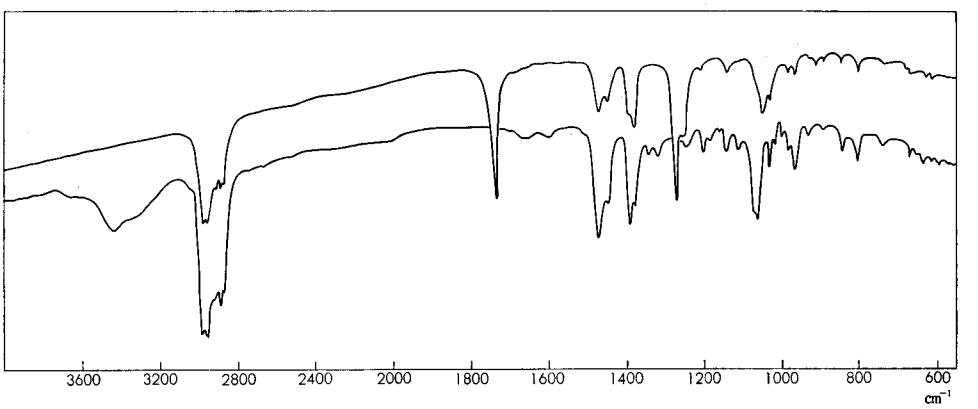

Fig. 17. Infra-red spectra of β-sitosterol (crystal [H]) and its acetate.

は，イソプロピル基の吸収，1050～1060 cm^{-1} にはアルコール性水酸基の吸収がある。アセテートの赤外線吸収スペクトル図はその上の曲線である。水酸基の吸収がなくなり，新たに 1730 cm^{-1} にカルボニル基の吸収，1260 cm^{-1} にアセチル基によるエステルの吸収，1040 cm^{-1} には ν C-O-C の吸収が現われ，水酸基はアセチル化していることを示している。ν C-H，δ CH，イソプロピル基による吸収はそのまま変らない。

2. コハク酸 (Succinic acid：結晶 [D])

結晶 [D] は，融点 189～190°C の無色針状晶である。水に易溶，アルコール，アセトン，エーテルに可溶である。ジアゾ化スルファニル酸，塩化第二鉄反応，Liebermann-Burchard 反応はいずれも陰性である。

Fig. 18 に結晶 [D] の赤外線吸収スペクトルを示した。3100～2500 cm^{-1} にかけての一連の吸収帯は，酸類のカルボキシル基による特徴的な吸収であり，1720～1690 cm^{-1} にカルボニル基の吸収であるが，酸の場合は 1720 cm^{-1} の吸収は 2 量体に基づくものと考えられる。従って，920 cm^{-1} の吸収は 2 量体のつくる面についての OH 基の面外振動によるものであり，1420，1300，1200 cm^{-1} の吸収帯は面内変角振動によるものと，C-O 伸縮振動による吸収とがカップリングしたものによると思われる。CH_2 の吸収として，1170 cm^{-1}，800 cm^{-1} の吸収が考えられる。ベンゼン核に吸収帯が見られないことから，鎖状のカルボン酸が考えられるが，融点からは，コハク酸，蓚酸に近く，赤外線吸収スペクトル図からは，CH_2 の吸収が認められるので，コハク酸により近いものと思われた。蓚酸，コハク酸の赤外線吸収スペクトル図を結晶 [D] のものと比較した結果，コハク酸に一致することが分った。又混融による融点降下を示さない。

元素分析値　C：40.58%，H：5.00%

理　論　値　$C_4H_8O_4$ として　C：40.68%，H：5.08%

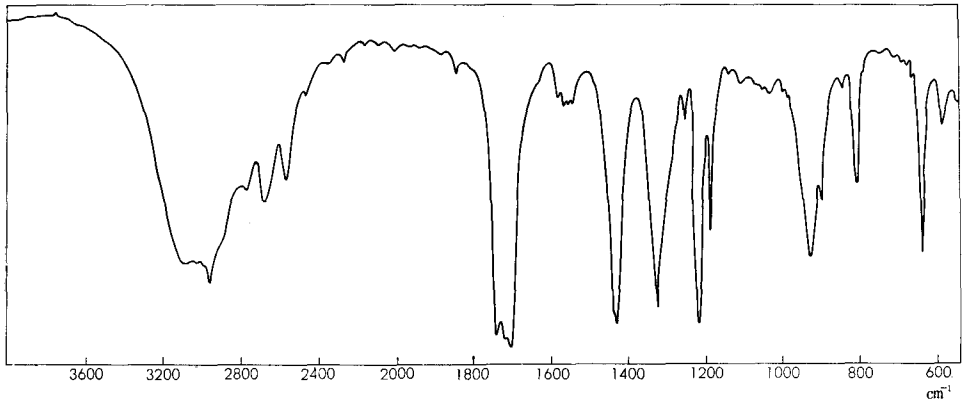

Fig. 18. Infra-red spectrum of succinic acid (crystal [D]).

以上から，結晶 [D] はコハク酸と確認した。

3. マンニトール (Mannitol: 結晶 ([M])

結晶 [M] は，樹皮を温メタノール抽出した液より析出する白色結晶である。含水アルコールで再結晶すると，融点 166°C の白色針状晶となる。水に易溶，無水エタノール難溶，メタノール，アセトンに可溶である。

塩化第二鉄反応，ジアゾ化スルファニル酸，Liebermann-Burchard 反応はすべて陰性であった。以上の定性試験から，フエノール，もしくはステロイド系の物質ではない。

3-i. アセチル誘導体

結晶 [M] を 50 mg とり，脱水ピリジンと無水酢酸とを過剰に加え，5分間沸とうさせた。一夜放置後，減圧蒸溜で溶媒を溜去し，無水エタノールに転溶する。冷却すると結晶が析出する。融点 121°C であった。

3-ii. 赤外線吸収スペクトル

Fig. 19, 20 に [M] とそのアセテートの赤外線吸収スペクトル図を示した。

[M] のスペクトル図を見ると，3300 cm^{-1} に水酸基 1100, 1030 cm^{-1} に，ポリアルーコルに由来すると思われる大きな吸収が二本あり，2940 cm^{-1}, 1460 cm^{-1}, 1340 cm^{-1} にメチレン，メチンの吸収があるのみで，カルボニル，フエノールによる吸収帯は見られない。ポリアルコールの例として，マンニトール[10]，イノシトールを標品として赤外線吸収スペクトルをとると 1030 cm^{-1}, 1100 cm^{-1} の2本の吸収は結晶 [M] に一致し，結晶 [M] のポリアルコール性を裏付けたが，他の吸収帯については，吸光度に若干の差があった。イノシトールには，1120 cm^{-1}, 1150 cm^{-1} に2本の吸収が見られるが，これはマンニトールや結晶 [M] には見られないものである。イノシトールの環状構造に由来するものであると考えられるところから，水酸基の面内振動の吸収であろう。(Fig. 21 参照。)

アセテートの赤外線スペクトル図 (Fig. 20) によれば，3300 cm^{-1} の水酸基と，1120 cm^{-1}，1030 cm^{-1} の 2 本のアルコールの吸収がなくなり，新たに 1740 cm^{-1} にカルボニル基の吸収，1230 cm^{-1}～1250 cm^{-1} にアセテート吸収帯が生じ，CH_2 の吸収とともに新たに CH_3 の吸収が 1330 cm^{-1} に生じている。

このアセテートの I.R. 図と，標品のアセテートの I.R. 図とは完全に一致した。そこで [M] とマンニトール，[M] アセテートとマンニトールアセテートの混融試験を行なったところ，融点の降下は認められなかった。

元素分析値 [M]　C：39.65%，H：7.64%

理　論　値　$C_6H_{14}O_6$ として　C：39.56%，H：7.75%

元素分析値 [M] アセテート　C：49.29%，H：6.88%

理　論　値　$C_{18}H_{26}O_{14}$ として　C：49.31%，H：6.91%

以上から結晶 [M] をマンニトールと確認した。

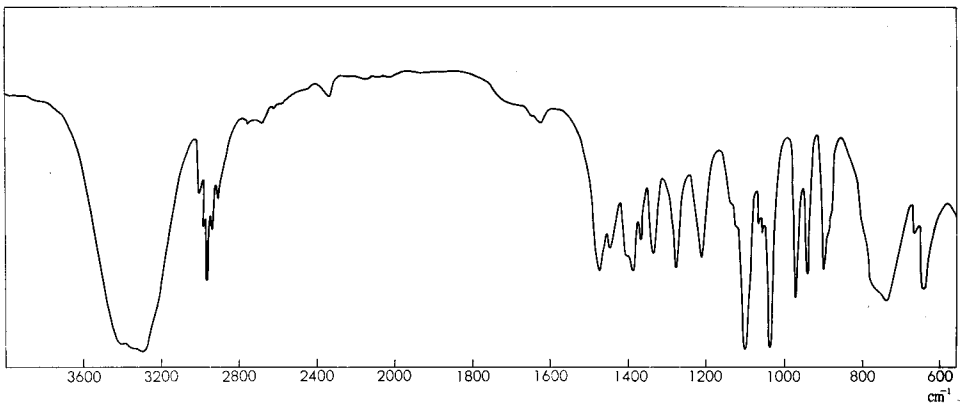

Fig. 19. Infra-red spectrum of mannitol (crystal [M]).

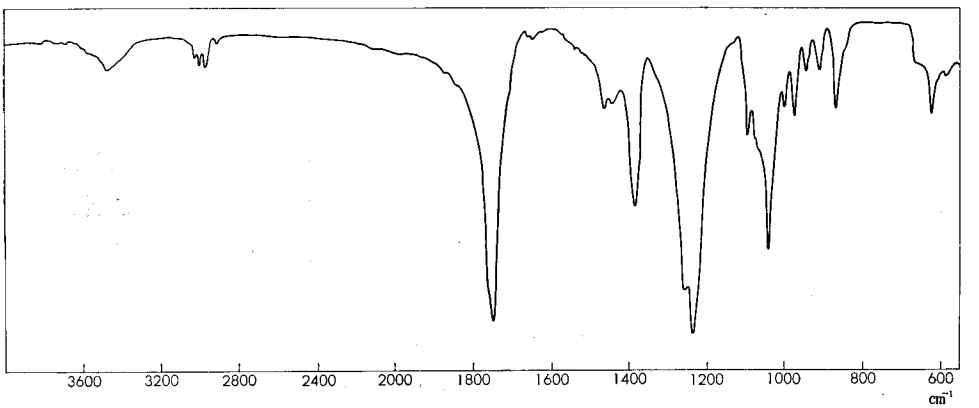

Fig. 20. Infra-red spectrum of mannitol acetate.

2. 未確認物質

微量ながら，単離された化合物には，結晶として [C]，[E]，および [F]，粗塊として ⓐ と [C'] とがある。これらについては，量的に少なかったこともあって，最終的な構造決定まで行なえなかったが，分析値，クロマトグラフィー，吸収曲線などいくつか得られたデーターを簡単に示す。

1. 結　晶 [C]

結晶 [C] は黄褐色の結晶として得られ，融点は 204～205°C。塩化第二鉄反応は，黒緑色で，T.L.C. 上，50% 硫酸を噴霧し，105°C で 10 分間加熱すると淡紫色を示した。ジアゾ化スルファニル酸によって黄色，紫外線ランプ照射によって紫色の螢光を発した。

元素分析値　C：60.86%，　H：4.7%

この結晶を常法によりアセチル化すると，融点 191～195°C の白色結晶となった。

元素分析値　C：59.45%，　H：4.66%

結晶 [C] およびそのアセテートの T.L.C. による挙動を Table 7 に示した。又，紫外線吸収スペクトルについては Fig. 21，赤外線吸収スペクトルについては Fig. 22，Fig. 23 に示した。

Table 7. R_f values of crystal [C] and its acetate on T.L.C.

	R_f value	$FeCl_3$	Diazotised sulfanilic acid	50% H_2SO_4	Under U. V. lamp	
					Visible	NH_3
Crystal [C]	0.44	blackish green	yellow	violet	violet	light violet
[C] acetate	0.55	none	—	violet	violet	light violet

Wako silica-gel: water (1:1) 300 μ; 30 min. 105°C dried.
Mobil phase; toluene: formic acid: ethyl formate (5:1:4).

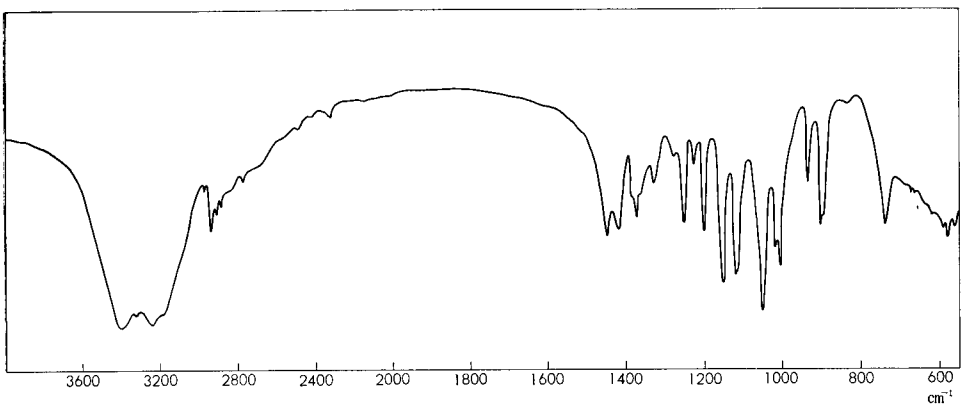

Fig. 21. Infra-red spectrum of innositol.

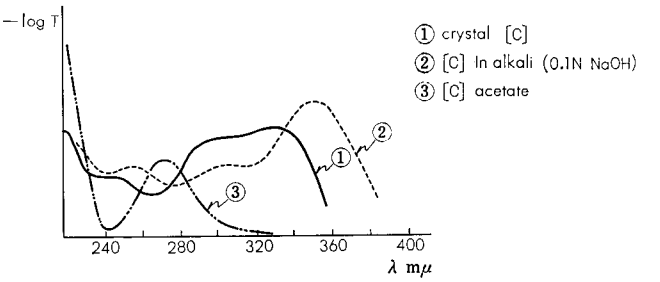

Fig. 22. Ultra-violet spectra of crystal [C] and its acetate in ethonol.

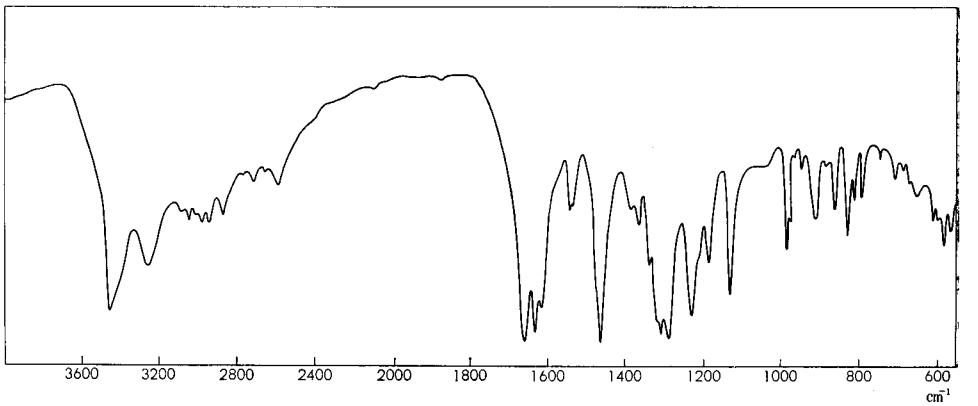

Fig. 23. Infra-red spectrum of crystal [C].

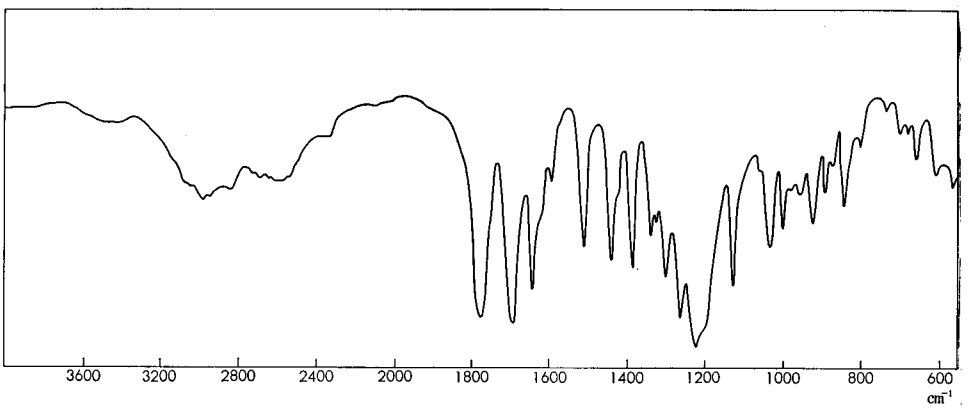

Fig. 24. Infra-red spectrum of [C] acetate.

2. フラクション ⓐ

フラクション ⓐ は，配糖体部分と考えられる部分で，酢酸エチル可溶部から沈澱として得られた。これを加水分解して，結晶 [A]，[B] を T.L.C. 上に主なスポットとして認め，他に狭雑物と考えられるスポットを与えた。加水分解母液は中和し，P-I によるペー

Table 8. R_f values of fraction ⓐ on P.P.C.

	R_f value	$FeCl_3$	Diazotised sulfanilic acid	A.H.P.*	Under U.V. lamp	
					Visible	NH_3
Spot I	0.63	none	yellow	yellowish orange	violet	pale violet
Spot II	0.78	none	yellow	yellow	violet	violet
Spot III	0.92	green	yellowish orange	yellowish orange	green	light green

* A.H.P.; aniline hydrogen phthalate

Paper; Toyo filter paper No. 51.

Mobil phase; P-I; n-buthanol: benzene: water: pyridine (10:2:5:5).

パークロマトグラフィーで検索し，グルコースの存在を認めた。従って ⓐ 中に [A], [B] の配糖体が存在することが推定される。[B] の配糖体はフラキシン (Fraxin) であるが，[A] の配糖体はまだ結晶状に得られた報告はなく，性状については明らかではない。

ⓐ のペーパークロマトグラフィーの結果について Table 8 に示した。

3. フラクション [C']

フラクション [C'] は Table 9 の ⑧ に該当するフラクションである。塩化第二鉄反応陰性。紫外線ランプ照射によって，オレンジ色，アンモニア蒸気に触れると輝緑色に変化する。T.L.C. 上 50% 硫酸を噴霧し，105°C 10 分間加熱すると，紫色に呈色した。紫外線吸収スペクトル図を Fig. 25 に示した。

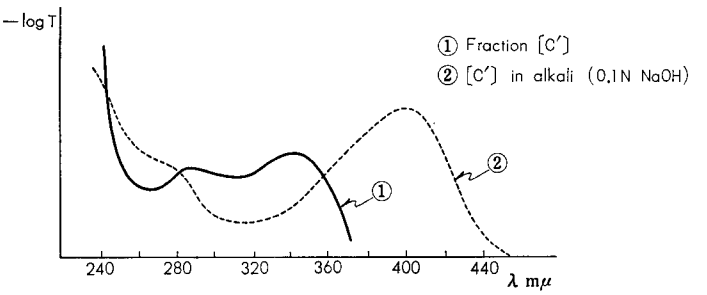

Fig. 25. Ultra-violet spectra of fraction [C'] in ethanol.

4. 結　　晶 [E], [F]

結晶 [E], [F] はごく微量であるため精査の対象からはずした。なお，結晶 [F] については赤外線吸収スペクトルからフエノール性物質ではないことが示唆された。

5. 樹皮エーテル抽出物

各フラクションの T.L.C. 上の R_f 値，呈色反応 (T.L.C. 上) および U.V. スペクトルの結果について Table 9 にまとめた。フエノール性化合物と思われる物質がまだかなり含まれていることが分った。

Table 9. R_f values by T.L.C. and ultra-violet spectra of each fraction of ether extractives of the bark

	R_f value	Under U. V. lamp		50% H_2SO_4	U. V. absorption		Phenolics
		Visible	NH_3		λ_{max}	λ_{max} in alkali	
①	0.90	pink	reddish orange	—	—	—	—
②	0.78	pinkish orange	pinkish green	dark	255, 262, 269, 319,	—	?
③	0.70	—	—	pale yellow	—	—	—
④	0.61	y. brown	reddish orange	y. brown	311, 340,	258, 326, 411,	(fraxinol)
⑤	0.55	blue	light blue	yellow	282,	254, 295,	*
⑥	0.52	dark violet	violet	yellow	—	—	—
⑦	0.50	violet	light violet	yellow	280, 328 (s)**	347	*
⑧	0.44	orange	light green	violet	286, 342,	406,	(fraction C′)
⑨	0.38	dark	dark	dark	282, 342,	—	*
⑩	0.33	pale blue	blue	yellow	287, 342,	400,	*
⑪	0.29	pale blue	dark green	yellow	258, 344,	272, 400,	(fraxetin)
⑫	0.16	—	—	yellow	279	—	*

* Phenolic compound. ** (s): shoulder.

IV. アオダモにおける検索

(*Fraxinus Sieboldiana* BL. var. *serrata* NAKAI)

トネリコ属の亜属，側生花序類に属するヤチダモに，従来ないとされていたフラキセチン，エスクレチンおよびエスクリンの存在を認めることが出来たために，頂生花序類と

Table 10. R_f values of the ether extractives of the bark of Aodamo, *Fraxinus Sieboldiana* BL var. *serrata* NAKAI on T.L.C.

Aodamo	Under U. V. lamp	Diazotised sulfanilic acid	$FeCl_3$	Aesculin	Aaesculetin	Fraxinol
0.02	blueish green	y. brown	green	0.02 (green)*		
0.21	blue	yellow	green		0.22 (green)*	
0.31	violet	yellow	—			
0.41	green	yellow	—			
—	—	—	—			0.53 (reddish* brown)
0.59	red	yellow	—			
0.69	red	yellow	—			
0.80	red	yellow	—			

Wako silica-gel: water (1 : 1) 300, 30 min. 105°C dried.
Mobil phase; toluene: formic acid: ethyl formate (5 : 1 : 4).
* Colour reaction with $FeCl_3$.

側生花序類とを上記クマリン誘導体の有無では論じられないであろうと考えたが，フラキシノールは側生花序類のヤチダモだけにしか含まれていることが報告されているにすぎない。そこで確認のため，頂生花序類に属するアオダモについて，抽出成分中におけるフラキシノールの有無を検索した。そのエーテル可溶部についての薄層クロマトグラフィーの結果を Table 10 に示した。

薄層クロマトグラフィーの結果，フラキシノールは含まれていないことが分った。その他アオダモのエーテル可溶部中には，ヤチダモには見られない赤色の螢光を有するスポットがあるのが特徴的であった。

V. 結　　言

ヤチダモの樹皮から単離された化合物は，フラキシノール，フラキセチン，β-シトステロール，マンニトール，コハク酸で T.L.C., P.P.C. で確認された成分はエスクレチン，エスクリンである。未確認物質は，フエノール性化合物と思われる結晶 [C]，フラクション [C']，およびフラキシノール配糖体であり，フエノール以外のものとしては結晶 [E]，[F] である。これらは，いずれも微量であったため確認に至っていない。

緒言にも述べた様に，島田はトネリコ属の樹皮成分を検索した結果，頂生花序類にはエスクレチン，エスクリンが，一部フラキセチン，フラキシンが含まれていて，抽出液は螢光反応を有しているが，側生花序類には以上のクマリン誘導体は含まれず，ヤチダモがフラキシノールを，シオジ，コバチがシリンギンを含むのみで，抽出液は螢光反応を有さない。従って両亜属は成分的に異なり，区別が可能であるとしている。

今回の筆者らの実験においては，フラキシノールの他にフラキセチン，エスクレチン，エスクリンの存在を認めることが出来た。そのため，エスクレチン，エスクリン，フラキセチンは両亜属に共通し，以上のクマリン誘導体の有無によっては，両亜属の区別は論じられないのではないかとの結論に達した。この点については最近，村上[11]も指摘している通りである。

しかし，従来の知見と，今回の実験の結果をあわせ，比較してみると，両亜属に共通する成分はエスクレチン，フラキセチンとその配糖体であって，フラキシノールは側生花序類のヤチダモにだけ存在し，両亜属の共通成分ではない。そこで，頂生花序類の樹皮中に本当にフラキシノールが存在しないのかどうかを確める必要があると考え，頂生花序類に属するアオダモの検索を行なった。エタノール抽出液，エーテル抽出液について，薄層クロマトグラフィーで検索を試みた結果からは，フラキシノールの存在を痕跡程度も認めることが出来なかった。それ故，少なくともアオダモ（頂生花序類）とヤチダモ（側生花序類）とについては，フラキシノールが，両者の区別の指標成分（taxonomic tracer）になる

との結論に達した。

しかし，この結果のみで，両亜属の区別を断定することは困難であり，他の側生花序類のシオジ，コバチ，又，頂生花序類のトネリコなどについても検討の余地があるように思われる。

クマリン誘導体以外の化合物として，β-シトステロール，コハク酸，マンニトールを単離確認した。β-シトステロールは広く植物界に分布している。コハク酸も広く分布しているが樹木から抽出成分として単離された例はあまりない。トネリコ属に多く含有されているものなのか，個体差があって単離されたものか検討の余地がある。しかし従来の検索方法によれば水溶部に残ってしまうため見逃がされてしまうことが多いと思われる。マンニトール，は生薬マンナが，*Fraxinus ornds* L. から採取されていること，トネリコ属数類に含まれていること又，筆者らの実験においても，ヤチダモ，アオダモの両樹皮から得たので，広くトネリコ属の樹皮中に分布するものと思われる。

その他，未確認物質中には，紫外線吸収スペクトルからクマリン誘導体と思われる化合物も含まれているが微量であった。一般に，抽出物中には螢光反応を有する化合物が多く含まれている様である。

アオダモとヤチダモとの比較において，T.L.C. 上，紫外線ランプ下での観察によれば，エーテル可溶部では，両者はかなり異なった成分からなっている様に見受けられた。従って，トネリコ属の各種の樹皮について，同じ操作で比較すれば，樹種間における微量成分の相異がはっきりし，相互の区別のより所となる可能性も含んでいると思われ，今後の成果に期待するものである。

VI. 摘　　要

ヤチダモ (*Fraxinus mandshurica* RUPR. var. *japonica* MAXIM) はモクセイ科 (*Oleaceae*)，トネリコ属 (*Fraxinus*) に属し，更に亜属 Sect. *Fraxinuster* に分類されている。一方，アオダモ (*Fraxinus Siebrdiana* BL. var. *serrata* NAKAI) は同科同属の亜属 Sect. *Ornus* に属する。

ヤチダモの樹皮を冷水および温メタノールで抽出した。単離確認された物質は，冷水抽出物からフラキシノール，フラキセチン，およびコハク酸，メタノール抽出物から，β-シトステロール，およびマンニトールである。

更にβ-シトステロールおよびマンニトールを分別した後の抽出物より濾紙クロマトグラフィーでエスクレチンおよびエスクリンを同定した。

同様に，アオダモのアルコール抽出物を，上記と同じクロマトグラフィーによる検索の結果，エスクレチンおよびエスクリンを確認した。

ヤチダモおよびアオダモの抽出物中，エーテル可溶部は，エスクレチンおよびエスクリンを除いては各々異なった成分を含有し，とくにアオダモのエーテル可溶部には，赤色の螢光を有する物質が存在していた。

従前より，トネリコ属の頂生花序亜属 (Sect. *Ornus*) は，エスクレチン，フラキセチン，又その配糖体を含有し，これらのクマリン誘導体は側生花序亜属 (Sect. *Fraxinuster*) に見出されていないとの報告がある。島田は Chemotaxonomy の見地から，これらの結果を報告するとともに，以上のクマリン誘導体によって，両亜属の分類が可能であることを指摘している。

しかしながら，上記で述べた様に，エスクレチン，エスクリン，およびフラキセチンは側生花序亜属のヤチダモにも見られ，両亜属間での特異的な化合物ではない。従って，その存在の可否のみでは分類することは出来ないであろう。むしろフラキシノールは側生花序亜属のヤチダモにのみ存在し，頂生花序亜属のアオダモには存在していないことが明らかとなった。

上記の結果から，ヤチダモとアオダモとを分類する際に，フラキシノールの存在がむしろ判別のためには有効な化合物であると考えられる。

文　献

1) 島田玄弥：薬誌 **72**, 65 (1950), **72**, 501 (1950).
2) 村上孝夫・成田耕造：クロマトグラフィーの実際 [II]. p. 862 (1964).
3) 古谷　力：薄層クロマトグラフィー　第1集（化学の領域増刊59号）. p. 87 (1964).
4) Ernst SPÄTH,: Chem. Ber. **70**, 698 (1938).
5) Organic Synthesis.: Vol. 1, p. 573 (1960).
6) L. FIESER: Organic Chemistry Vol. 3, p. 699 (1950).
7) 中林利平：薬誌 **73**, 831 (1953).
8) 山口一考：植物成分分析法 中巻 p. 269 (1964).
9) 近藤民雄・伊藤博之・須田元茂：農化誌 **29**, 950 (1955).
10) 山口一孝：植物成分分析法 中巻 p. 207 (1964).
11) 村上孝夫：化学と薬学の教室 **16**, 111 (1967).

Summary

Yachidamo, *Fraxinus mandshurica* RUPR. var *japonica* MAXIM. belongs to Family *Oleaceae* and is divided into *Fraxinus* Sect. *Fraxinaster*. On the other hand, Aodamo, *Fraxinus Sieboldiana* BL. var. *serrata* NAKAI is classified in *Fraxinus* Sect. *Ornus* of the same Family.

The bark of Yachidamo was extracted with cold water and hot methanol. Fraxinol, fraxetin and succinic acid were isolated from the cold water extractives as crystal, and β-sitosterol and mannitol were separated from the methanolic extractives to form crystalline material. Further, the alcoholic extractives contained two coumarins,

aesculetin and aesculin, which were identified by means of paper partition and thin layer chromatographic procedures.

The alcoholic extractives obtained from the bark of Aodamo was analysed by the same chromatographic procedure and it indicated that its extractives contained aesculetin and aesculin, but fraxinol was not found.

Each ether soluble fraction of Yachidamo and Aodamo consisted of the different components, except aesculetin and aesculin, and the later ether soluble fraction especially had some compounds which were fluorescent to red under ultra-violet lamp.

It is already reported that aesculetin, aesculin and fraxetin were characteristic found only in *Fraxinus* Sect. *Oruus* and were not contained in *Fraxinus* Sect. *Fraxinaster*. In point of chemical plant taxomomy (Chemotaxonomy), Shimada asserted that the existence of these coumarin derivatives were useful for classification of each section as a conclusive factor. It is, however, recognized that these coumarins, aesculin and fraxetin as above mentioned are common constituents about both sections.

It will be, therefore, impracticable for distinction between Sect. *Ornus* and Sect. *Fraxinaster* by detection whether these compounds exist or not. On the contrary, fraxinol is contained only in Yachidamo but is not found in Aodamo.

Finally, we would suggest a conclusion that, on the occation of classification between Yachidamo and Aodamo, fraxinol is helpful as a taxonomic tracer rather than the other coumarins.