



Title	ヤナギのフラボノイドに関する研究
Author(s)	笹谷, 宜志; SASAYA, Takashi
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 24(1), 177-234
Issue Date	1965-08
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/20838
Type	departmental bulletin paper
File Information	24(1)_P177-234.pdf



ヤナギのフラボノイドに関する研究

笹谷 宜志*

Studies on the Flavonoids of the Willow Wood

By

Takashi SASAYA

目 次

序 言	178
フラボノイドの研究の動向	179
I フェノール性成分の分離	181
1. 試料の調製および分析	181
2. 抽出および分別	181
i. メタノールによる抽出	182
ii. エタノールによる抽出	184
a. エゾノヤマネコヤナギ心材抽出物	184
b. バッコヤナギ, ナガバヤナギおよびエゾノキヌヤナギ心材抽出物	185
3. エーテル可溶部中, 酸性部の濾紙クロマトグラフ法による分離	188
i. エゾノヤマネコヤナギ心材抽出物の分離	189
ii. 3種のヤナギ心材抽出物の分離	191
II フルテニン (Hultenin) の構造	195
1. フルテニンの単離	195
2. フルテニンの化学的性質	196
3. 誘 導 体	198
i. アセチル誘導体	198
ii. メチル誘導体	198
iii. ベンゾイル誘導体	200
iv. ベンチル誘導体	200
4. アルカリとの作用	206
5. 酸との作用	209
6. 吸収スペクトル	210
i. 紫外線吸収スペクトル	210
ii. 赤外線吸収スペクトル	213
7. 考 察	216
摘 要	226
文 献	229
Summary	232

* 北海道大学農学部林産学科助手, 農学博士

序 言

木材は構築、燃料および化学工業の原料として有用な天然資源の1つであるが、これらの目的に利用されているのは特定の樹種に限られている。しかしながら、木材の需要は年々昂まり、従来かえりみられなかった樹種の合理的利用が強調されてきている。

材木化学工業の1つとしてのパルプ工業は針葉樹材に依存してきたが、現在ではそれらの樹種のみでは需要に応ずることが難しく、ここに当然広葉樹材の利用が考えられるようになった。

従来、化学的利用の対象にならなかった広葉樹材の合理的利用の一環として、北海道立林業指導所において北海道産ヤナギ材のパルプ化試験の中、中性亜硫酸塩蒸解を行なった際、パルプが著しく着色することを認めている。

針葉樹材のパルプ化障害の原因の1つとしては、その心材中に僅かに存在するフェノール性物質によることが多くの研究者によって確められている。ヤナギ材のパルプの着色因子の1つにもこれらのフェノール性物質による影響が考えられる。

木材の心材成分、特にフェノール性物質は樹種に特有のものが多く、木材の色および耐久性等に関係し、その化学構造はリグニン、その他の木材分との関係においても、純化学的立場からも興味があるばかりでなく、これらの成分は一方において色素、タンニン、医薬として実際に利用されているものがあり、他方パルプ化に際しては蒸解困難、樹脂障害、着色等の原因となり、樹種によってはその利用を阻害されているものもある。

したがって、主要樹種はもちろんのこと、未利用樹種についてもこれら心材成分を研究することは木材化学および木材利用の立場からも甚だ重要であると考えられる。

筆者はこの見地にたつて、エゾノヤマネコヤナギ *Salix hultenii* var. *angustifolia* KIMURA の心材のエタノール抽出物につき、成分の分離、単離および定性を行ない、定性に際しては同属のバッコヤナギ *Salix bakko* KIMURA、ナガバヤナギ *Salix sachalinensis* FR. SCHM. およびエゾノキヌヤナギ *Salix pet-susu* KIMURA の心材のエタノール抽出物と共に濾紙クロマトグラフ法を応用して比較した。さらにエゾノヤマネコヤナギの心材より得られた新しい一つの結晶性質についての化学的性質、誘導体の性質を研究し、この物質が3-メトキシ-5, 7, 3', 4'-テトラヒドロキシフラバノンであることを確認し、この物質にフルテニン Hultenin と命名した。

本研究を行なうにあたって、終始御懇篤な御指導、御鞭撻を賜った農学部教授、理学博士半沢道郎先生、また御援助下さった理学博士杉野目浩氏、理学博士一戸良行氏、直接実験に御便宜を図って下さった林産製造学教室の各位、さらに試料の採取に御協力下さった北海道立林業指導所、帯広営林局、北海道大学演習林の各位に対し深甚の謝意を表す

る次第である。

フラボノイドの研究の動向

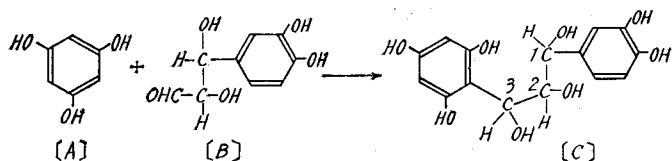
木材の従属的成分は古くはその利用の関係から主としてタンニン、精油、染料、一部のアルカロイド化合物等が研究の対象となっていた。木材のフラボノイドの研究は植物色素の研究の分野において一部純学術的の興味より行なわれていたに過ぎないが、近年パルプ製造と関連してパルプ化を困難ならしめる物質の研究が行なわれ、それに関連して種々の木材の心材成分の研究が盛んに行なわれるようになった。さらに木材化学の発展と共にリグニン、その他の木材成分の生合成の問題と関係し C_6-C_3 および $C_6-C_3-C_3$ 型の化合物の研究が盛んになってきた。

ERDTMAN (1939) は SCHWALBE 等が蒸解阻害物質として指摘したアセトン樹脂を追究し、それより2つのフェノール性物質—ピノシルビンおよびピノシルビンモノメチルエーテルを単離した²¹⁾。これらのフェノール性物質がリグニンの活性基と結合し、リグニンの巨大分子が形成されると考えた。さらにリグニンの亜硫酸に対する活性基の反応を研究し、その他のフェノール類とリグニンの結合について究明している²²⁾。

REW (1948) は Douglas fir 心材から抽出されたジヒドロカルセチン (3, 5, 7, 3', 4'-ペンタヒドロキシフラバノン) もまた亜硫酸塩蒸解阻害物質であることを明らかにした¹⁰⁾。藤井 (1952) はこのフラバノンが蒸解の際に亜硫酸を還元して硫黄を生ぜしめ、さらに硫黄と亜硫酸とが反応し硫酸、チオ硫酸を生成して蒸解液の水素イオン濃度を増大させ、リグニン重合の原因となっていると考え、またフラバノンが蒸解中に脱水素されフラボンに変化し、このフラボンがパルプ中に残存してパルプを黄色に変色せしめることを確認している²⁶⁾。

一方、広葉樹のフェノール性成分については、純化学的立場から KING 等が研究している⁵⁹⁻⁷⁷⁾。

フラボノイド化合物が植物体中でどのような過程で生成されるかという問題に対し決定的な定説はないが、ROBINSON (1936) は次のような仮説を提案している¹¹²⁾。すなわち、



[A] のようなフェノールと [B] のごときアルデヒドから仮説的中間体 [C] を考え、この中間体のアリファティックの3つの炭素原子の位置における酸化または還元により、シアニジン、フラボン、フラボノールおよびカルコンが生成すると考えた。この ROBINSON

の仮説は RAO および SESHADRI (1943) によって支持されている¹⁰⁸⁾。

PEW (1951~1952) は天然リグニンの酸性溶液中での吸収スペクトルが、コニフェリルアデヒドとレズルシノールとの縮合物の吸収スペクトル、また 3'-メトキシ-4', 7-ジヒドロキシフラボンを還元したものの吸収スペクトルの極大値の波長が同一であることを確認し、リグニンとフラバノンの構造上の類似および生合成的関連性を示唆している^{103,104)}。

フラボノイド化合物は木材組織中に存在し、葉、果実等には配糖体の形で含有されていることが指摘されている²⁹⁾。またこれらの化合物を分離するためにはただ一種の溶媒で抽出することよりも、多くの有機溶媒を組合せて行なう方が有効であると報告されている^{13,14,15,16,91,97)}。

LINDSTEDT (1950) は *Pinus aristata* ENGELM の心材をエーテル-アセトンで抽出し、エーテル可溶部からクリシン、ピノセンブリン、ピノシルビンモノメチルエーテルおよびテクトクリシンをそれぞれ得ている^{89,90)}。一方、KING 等は *Ferreirea spectabilis* の心材を石油エーテル-エーテルで抽出し、各々 1.8-ジヒドロ-3-メチル-9-アンスロン、ホモフェレイリン、ナリンゲニンおよびビオカニン-A を得ている⁶⁷⁾。サクラニンのごときよく知られている配糖体は NARASIMHACHRI および SESHADRI⁹⁷⁾ により *Prunus pudum* の樹皮から、また KING および ACHESON⁶¹⁾ はケンフェロール-3-ラムノシドを *Afjelia* 種の樹脂状物質より得ている。

清水ら (1951)¹¹⁹⁾ はフラボン誘導体中、3', 4'-および 5 位の水酸基と硼砂が反応し溶解性を増大するということを指摘し、4% 硼砂溶液を用いて *Myrica rubra* の樹皮からミリシトリンを得ている¹²¹⁾。

フラボノイド化合物の構造決定に関しては多くの研究報告^{1,2,3,6,7,8,24,25,28,31,33,37,38,42,48,56,57,80,81,82,85,86,87,92,96,98,101,105,106,108,110,105,106,108,110,114,116,120,128,129,130,139,140)} があるが、この中、特に 3-オキシフラバノンはフラボノイド研究の分野において比較的新しいものであり^{17,23,24,30,34,35,36,39,43,58,76,82,83,84,88,89,99,101,102,121,136,137,138)}、生合成における 1 種の前駆物質と考えられる。

また構造研究の分野で、しばしば短波長領域における吸収スペクトルが利用されているが、特に近年、赤外線吸収スペクトルの応用も盛んになり^{40,118)}、カルボニル基の吸収とその他の置換分との関連性についても研究されてきている。

従来、天然物の研究には多量の試料と抽出溶媒を必要とし、その研究操作がかなり複雑であったが、最近これらの化合物の分離、定性に濾紙クロマトグラフ法が応用され、極く少量の試料でも充分、物質の確認ができるようになった。

さらに新しい試みとして植物の特殊成分のごときある種の化合物およびその関連化合物の存在により植物の種属を判定することが行なわれている。

I. フェノール性成分の分離

1. 試料の調製および分析

実験に供したエゾノヤマネコヤナギ *Salix hultenii* var. *angustifolia* KIMURA は通常エゾノバッコヤナギといわれ、バッコヤナギ *Salix bakko* KIMURA に近いものと考えられる。

この試料は北海道上川地方の上白滝において伐採された約30年生のもので、これは北海道立林業指導所において実験に供されたものの一部で、当教室へ送られてきたものである。伐採後、日時があまり経過しておらず、心材および辺材の区別が明瞭であり、樹皮は容易に手で剥皮することができた。剥皮された材は木口面の心材、辺材の境界に沿い鋸引して分け、その各々を鉋屑とした。これを気乾状態にした後、2 mm のスクリーンを通過するように粉砕機で粉砕した。この調製した木粉をそのまま抽出用として用いた。またこの木粉中 60~80 mesh のものを篩分けし、これを分析に供した。

供試材の成分組成は標準木材分析法に準拠して行なった。

Table 1. Chemical Composition of *Salix hultenii* var. *angustifolia* KIMURA (%)

	Ash	Solubility in				Lignin	C.B. Cellulose	Total Pentosan	Methyl Pentosan	Mannan *	Galactan
		Cold water	Hot water	1%-NaOH	EtOH-Benzol						
Heart wood	0.56	2.9	10.6	24.3	6.9	23.0	56.3	22.1	1.3	1.8	—
Sap wood	0.49	1.2	4.0	19.7	3.6	18.3	56.9	18.4	0.4	0.7	—

* Wood meal was heated with 12% HCl during ten hours. The obtained mannose-hydrazone was melted at 196°C.

第1表にその結果を示す。心材部、辺材部は各々類似した値を示すが冷水、温水抽出物、1%水酸化ナトリウム抽出物およびアルコール・ベンゼン (1:1, v/v) 抽出物については心材部の方が辺材部より大きい数値を示している。特に温水抽出物においては辺材部の2倍強の値を示し、これらの抽出物は心材部に多く含有されているものと考えられる。

2. 抽出および分別

植物成分を分離する際、抽出のために各種の有機溶媒が用いられているが、その選択は非常に難しい。一般に用いられている溶媒は二硫化炭素、石油エーテル (b.p. 60~80°C)、ベンゼン、クロロホルム、エーテル、アセトン、メタノール、エタノール、水等であるが、有機酸およびその塩類、糖類、配糖体等は水に、炭化水素、カロチノイド、精油等は二硫化炭素および石油エーテルに、配糖体のアグリコンおよび多くの植物色素等はエーテルに溶解し、またアセトン、アルコール類はいずれの化合物をもよく溶解することが知られている。

一般に生および乾燥植物性物質中のフラボノイド化合物はメタノールおよびエタノールで抽出されることが多いが、しかし唯、一種の溶媒のみを用いて抽出することより数種類の溶媒を用いて行なう方が普通である。低沸点の石油エーテルまたは四塩化炭素はワックスを除くのに効果がある。石油エーテル可溶部中にフラボノイド化合物が存在することは稀であるが、近年、心材成分の化学に関する研究で石油エーテル抽出により水酸基をもつフラボノイドおよびアンスロン系色素を得た報告がある⁶⁷⁾。いずれの場合においてもこのような成分は木材組織中に存在するときの構造を変化させることなく単離することに注意しなければならず、そのために木材を早く乾燥せしめて分解酵素の作用を妨げる必要がある。特に熱アルコールによる速い抽出は加水分解酵素の作用を阻害することはできるが、随伴してくる植物酸のため分解を惹起することもあり、抽出には熱をさけ比較的温和な条件で長時間にわたり抽出することを考慮しなければならない。

フラボン系化合物はその溶解性によって分別することができる。高度にメチル化された化合物、例えば、ノビレチンやメリテルナチンはエーテルに可溶であるが水に不溶^{15,16)}、非配糖体で水酸基をもつフラボン、フラバノン、イソフラボンのごとくエーテル、アルコール類に可溶⁶⁰⁻⁶⁶⁾、配糖体のようにエーテルに不溶で水に可溶のもの等に分けることができる。

本研究においては抽出のための溶媒としてメタノールおよびエタノールを用い、さらにその抽出物から石油エーテル (b.p. 60~80°C)、エーテル可溶部を分別し、さらにエーテル可溶部は飽和重炭酸ナトリウム、10% 炭酸ナトリウムおよび5% 水酸化カリウムのアルカリ溶液で各可溶部を分別した。

木材をはじめにメタノールで抽出する方法を抽出操作 A、エタノールで抽出する方法を抽出操作 B としたが、その過程は次の通りである。

i. メタノールによる抽出 (抽出操作 A)

1) で調製した木粉をメタノールで長時間冷浸にて抽出し、抽出液は減圧下でシラップ状まで濃縮する。ついでこの濃縮物を石油エーテルで可溶部を除き、石油エーテル不溶部をエーテルで抽出する。さらにエーテル可溶部は飽和重炭酸ナトリウム、10% 炭酸ナトリウム、5% 水酸化カリウムの各アルカリ溶液で順次抽出し酸性部と中性部とに分別する。

第1図および第2図は抽出の過程を示し、第2表は心材、辺材のメタノール抽出物の処理別の収量 (g) ならびに収率 (%) を示す。

抽出液を濃縮する以前に沈澱した固形物は心材、辺材共に黄褐色を呈し、心材部 0.33%、辺材部 0.15% で心材部は約2倍の値を示す。これに反し石油エーテル可溶部は辺材部の方がやや多くなっている (心材部 0.49%; 辺材部 0.59%)。

フラボノイド化合物のようなフェノール系化合物は特にアルカリ溶液可溶部すなわち

酸性部に多いので本研究においてもこの部について集中的に行なった。

メタノール抽出物中、エーテル可溶部は心材部 0.77%、辺材部 0.19% で心材部の方が辺材部より約 4 倍も大きい値を示す。またエーテル可溶部中、中性部は若干辺材部に多い

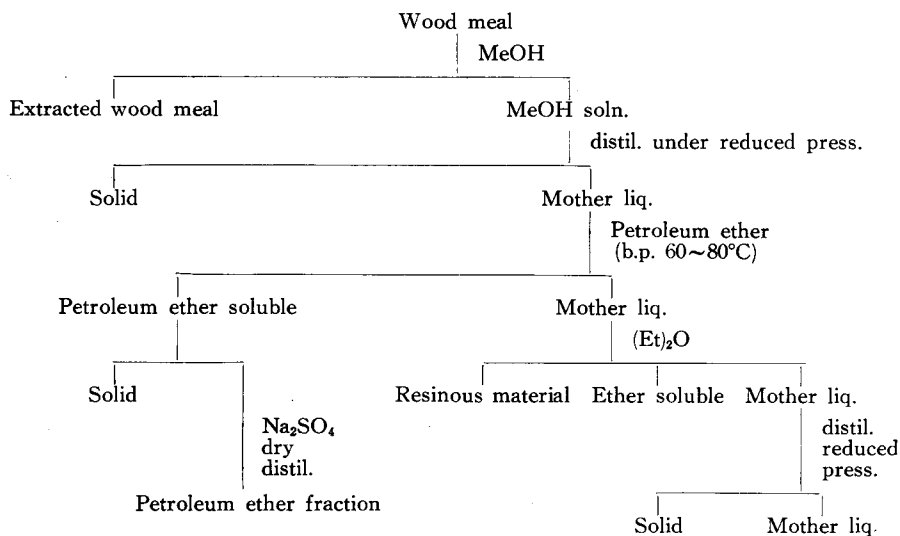


Fig. 1. Extraction by Procedure A.

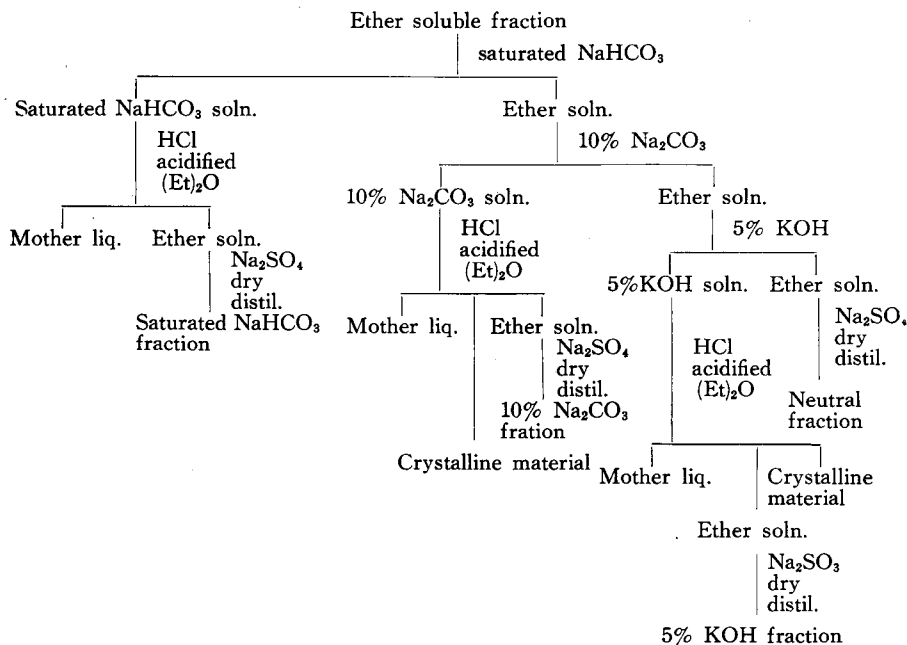


Fig. 2. Fractionation of Ether soluble fraction with alkaline solutions.

Table 2. Yield (and Percentage) of each Fraction of heart- and sap-wood Methanol Extracts

	Wood meal (oven dry) (g)	Solid (g)	Petroleum ether fraction			Ether fraction
			Petroleum ether soluble (g)	Solid (g)	Sum (g)	Saturated NaHCO ₃ fraction (g)
Heart wood	1774	5.82 (0.33) ¹⁾	8.63 (0.48)	0.20 (0.02)	8.83 (0.49)	2.56 (0.14)
Sap wood	1750	2.68 (0.15)	10.35 (0.59)	0.10 (0.01)	10.45 (0.59)	0.87 (0.05)

	Ether fraction					Resinous material (g)	Total ²⁾ (g)
	10% Na ₂ CO ₃ fraction (g)	5% KOH fraction (g)	Nneutral fraction (g)	Crystalline material (g)	Sum (g)		
Heart wood	3.19 (0.18)	4.19 (0.24)	0.64 (0.03)	3.21 (0.18)	13.79 (0.77)	— ³⁾	28.44 (1.60)
Sap wood	0.88 (0.05)	0.49 (0.02)	0.89 (0.05)	0.20 (0.01)	3.33 (0.19)	10.88 (0.62)	27.34 (1.55)

1) (): percentage to dry wood.

2) Total is not all methanol extracts, but is weighed at this procedure.

3) The resinous material of the heart wood extracts could not be weighed.

(心材部 0.03% ; 辺材部 0.05%)。この点からもフラボノイド化合物が心材部に蓄積されていることがうかがわれる。樹脂状物質は分別操作の途中で若干得られたが、心材部については定量できなかった。これに反して、辺材部についてはエーテル可溶部から飽和重炭酸ナトリウム溶液で分別する際比較的多量に析出してきた (0.62%)。

定量できたメタノール抽出物の量は心材部、辺材部共に類似している (心材部 1.60% ; 辺材部 1.55%)。しかしながら辺材部では石油エーテル可溶部、エーテル可溶部中、中性部、殊に樹脂状物質が多く、一方、心材部はエーテル可溶部中、酸性部が比較的多い。これらの結果からもフラボノイド化合物は心材部のエーテル可溶部中に集中しているといえる。

ii. エタノールによる抽出 (抽出操作 B)

a) エゾノヤマネコヤナギ心材抽出物

1) で調製した木粉を 95% エタノールで冷浸抽出し、抽出液を減圧下で濃縮後、石油エーテルで可溶部を除き、ついでエーテルで抽出する。エーテル可溶部を操作 A で用いたものと同じアルカリ溶液で酸性部と中性部とに分ける。

フラボノイド化合物のごときフェノール性物質は前述のごとくエーテル可溶部中、酸性部に多いので、操作 B を行なうの際し、このエーテル可溶部に着目して行なった。

抽出操作 A および B によって得られたエーテル可溶部は第 3 表に示される。

各抽出操作別によるエーテル可溶部の量は抽出操作 A の場合、試料木粉に対して

0.77% であるのに対し, 抽出操作 B においては 2.36% で約 3 倍の値を示す。エーテル可溶部中, 酸性部の占める割合は抽出操作 A においてエーテル抽出物に対し 88.11% であるのに対し, 抽出操作 B においては 90.86% を示し, いくぶん後者の方が多ければほぼ類

Table 3. Yield (and Percentage) of Ether Soluble Fraction from heartwood (by each Procedure)

	Saturated NaHCO ₃ fraction (g)	10%-Na ₂ CO ₃ fraction (g)	5%-KOH fraction (g)	Neutral fraction (g)	Crystalline material (g)	Total (g)
Procedure A sample: 1774 g	2.56 (0.14)	3.19 (0.18)	4.19 (0.24)	0.64 (0.03)	3.21 (0.18)	13.79 (0.77)
Procedure B sample: 1786 g	15.68 (0.87)	13.55 (0.76)	1.97 (0.11)	3.85 (0.22)	7.09 (0.40)	42.14 (2.36)

(): percentage to dry wood.

似している。したがってエーテル可溶部が多量に得られるような抽出方法ならびに分別法を考慮する必要がある。この点についてはエタノールを用いて行う方がメタノールを用いる場合より良好である。

2つの抽出方法における収率の差は抽出溶媒に対する溶解性の差から生ずるものと考えられる。また抽出操作 A において分別していく過程でしばしば析出する樹脂状物質が, 抽出操作 B においてはエーテル可溶部を得る際に集中的に析出するので操作の上からいっても抽出操作 B は有効な方法といえる。

b. バッコヤナギ, ナガバヤナギおよびエゾノキヌヤナギの心材抽出物

エゾノヤマネコヤナギの心材エタノール抽出物と同属の樹種の心材エタノール抽出物を比較するために, 北海道に比較的多く生育しているといわれるバッコヤナギ *Salix bakko* KIMURA, ナガバヤナギ *Salix sachalinensis* FR. SCHM, エゾノキヌヤナギ *Salix pet-susu* KIMURA の心材を抽出操作 B にしたがって抽出した。各エーテル可溶部の収量ならびに収率は第 4 表に示す。

Table 4. Yield and Percentage of the Ether Soluble Fraction of the heart wood of *Salix* species.

	Saturated NaHCO ₃ fraction (g)	10%-Na ₂ CO ₃ fraction (g)	5%-KOH fraction (g)	Nneutral fraction (g)	Total (g)
<i>S. bakko</i> KIMURA 784 g	1.56 (0.20)	4.63 (0.59)	0.23 (0.03)	1.08 (0.14)	7.50 (0.96)
<i>S. sachalinensis</i> FR. SCHM. 1576 g	0.74 (0.05)	0.23 (0.01)	0.36 (0.02)	0.25 (0.02)	1.58 (0.10)
<i>S. pet-susu</i> KIMURA 1574 g	0.50 (0.03)	0.23 (0.01)	0.32 (0.02)	0.10 (0.01)	1.15 (0.07)

(): percentage to dry wood.

バッコヤナギのエーテル抽出物は供試材に対し約1%の値を示すが、ナガバヤナギおよびエゾノキヌヤナギの抽出物は各々約0.1%の値を示し、バッコヤナギに比して非常に低い値である。この結果、ナガバヤナギおよびエゾノキヌヤナギのエーテル可溶部が元来、僅かしか含有されていないか、あるいは抽出溶媒の選択によるものかのいずれかであると推察される。

後述するごとく濾紙クロマトグラフ法を応用して3種のヤナギとエゾノヤマネコヤナギのエーテル可溶部を分離、定性を行なった際、バッコヤナギの成分はエゾノヤマネコヤナギの成分と同一である。エゾノキヌヤナギの成分はバッコヤナギと同一成分を含有する他、異なる1つの成分により2樹種を区別することができる。またナガバヤナギについてはその R_f 値はバッコヤナギに類似しているがクロマトグラムの発色剤に対する反応の差により明らかに異なる成分を認めることができる。

抽出操作Bに準拠してナガバヤナギおよびエゾノキヌヤナギを抽出した際、そのエーテル可溶部は僅かに0.1%であるが、エゾノヤマネコヤナギに見るごとく(第3表)、溶媒を変えることにより抽出物の量に差があることを考察するならば、同一の抽出操作を多くの樹種にそのまま適用することは充分考慮しなければならない。

実験の部

抽出操作[A]

粉碎した風乾心材試料2kgを大型抽出器に取り、メタノール10ℓを用い48時間冷浸して抽出した。48時間後、抽出液を集め、さらに5ℓのメタノールを用いて48時間冷浸抽出した。両者の抽出液は共に深赤色を呈し、合して10ℓ得られた。メタノールで抽出された木粉はさらに水を加え試料に残っている溶媒を回収したが、この水に可溶のものについては実験を行なわなかった。

メタノール抽出液をサイフォンの装置を付した1ℓ容のクライゼンフラスコで温浴上、減圧下で濃縮した。途中、水に不溶の物質が析出し溶媒溜去が困難となり、一度溜去を中止し、別のフラスコに内容物を移し一夜放置した。沈下した物質をブフナーロートを用いて濾別し、濾液をクライゼンフラスコに移し再び減圧下で濃縮を続けた。約500mlまで濃縮したとき溜去の操作を止め、内容物を他のフラスコに移し、一夜放置後析出した物質を濾別した。析出した物質は両者共に少量の石油エーテル(b.p. 60~80°C)で洗滌し、黄褐色の固形物を得た(5.28g; 試料に対して0.33%)。洗滌に用いた石油エーテルは母液と合し、つぎの石油エーテル可溶部の抽出に用いた。

石油エーテル(p.b. 60~80°C)可溶部

洗滌石油エーテルを含む母液は、さらに石油エーテル500ml(100ml×5)を用い1ℓ

容の分液ロートで石油エーテル可溶部を抽出した。得られた黄緑色の石油エーテル溶液を静置すると殆んど無色の固体状物質が析出したのでこれを濾別した (0.2 g; 0.015%)。濾別後、石油エーテル溶液は無水硫酸ナトリウムで脱水し、溶媒を常圧下で溜去して石油エーテル可溶部を得た (8.63 g; 0.48%)。

石油エーテル抽出後の母液は再びクライゼンフラスコに移し、減圧下で約 300 ml まで濃縮した。濃縮物は暗褐色を呈し、粘稠性を帯びてきた。

エーテル可溶部

上記の濃縮物を分液ロートに移し、エーテル 500 ml (100 ml×5) を用いて抽出した。この際、エーテル層と母液の層との境に樹脂状物質が析出した。これを傾瀉して除いた。エーテル溶液は暗赤色を呈していた。エーテルに不溶の母液は再びクライゼンフラスコに移し減圧下で濃縮したがこのものについては追究しなかった。

アルカリ溶液可溶部

エーテル溶液を i) 飽和重炭酸ナトリウム, ii) 10% 炭酸ナトリウム, iii) 5% 水酸化カリウムの各溶液で順次抽出し、酸性物質を分別した。

i) 飽和重炭酸ナトリウム可溶部

エーテル溶液を飽和重炭酸ナトリウム溶液 200 ml (50 ml×4) で抽出した。暗赤色の可溶部溶液は塩酸酸性とした後、エーテル 300 ml (100 ml×3) で抽出し、得られた赤褐色のエーテル溶液は無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を常圧下で溜去して飽和重炭酸ナトリウム可溶部を得、硫酸デシケーターで乾燥後、秤量した (2.56 g; 0.14%)。

ii) 10% 炭酸ナトリウム可溶部

飽和重炭酸ナトリウム溶液で抽出した後のエーテル溶液は 10% 炭酸ナトリウム溶液 200 ml (50 ml×4) で抽出して、褐色のアルカリ溶液を得た。これを塩酸酸性とした後、エーテル 300 ml (100 ml×3) で抽出する際、乳濁して分離が困難となり、液を一夜放置した。放置後、エーテル層と母液の層との境に固体状物質が析出したのでこれを分別した (1.7 g)。

エーテル溶液は無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を溜去し、10% 炭酸ナトリウム可溶部を得た (3.19 g; 0.18%)。

iii) 5% 水酸化カリウム可溶部

10% 炭酸ナトリウムで抽出した後のエーテル溶液は 5% 水酸化カリウム溶液 200 ml (50 ml×4) で抽出し、黄褐色の可溶部溶液を得た。これを塩酸酸性とした後、エーテル 300 ml (100 ml×3) で再抽出する際、前記と同様エーテル層と母液の層との境に固体状物質が析出した (1.51 g)。エーテル溶液は無水硫酸ナトリウムで脱水後、エーテルを溜去して 5% 水酸化カリウム可溶部を得た (4.19 g; 0.23%)。

析出した物質は ii) ならびに iii) 共に殆んど無色であり、濾紙クロマトグラフ法で定性した結果、同一物質であることを確認した。

[3.21 g; 0.18%, R_f 値 0.58 (展開剤：四塩化炭素：酢酸=2:1 v/v)]

中性部

アルカリ溶液の抽出された後のエーテル溶液は無水硫酸ナトリウムで脱水した後、エーテルを常圧下で溜去し、硫酸デシケーター中で乾燥後秤量した (0.64 g; 0.03%)。

抽出操作 [B]

粉碎した心材風乾試料 1.9 kg を大型抽出器に取り、95% エタノール 8 l を用いて 48 時間冷浸抽出した。抽出液を分離した後、さらに 5 l の 95% エタノールを用い同様に抽出した。この抽出液はサイフォンを装置した 1 l 容クライゼンフラスコで温浴上、減圧下で約 300 ml まで濃縮した。濃縮物を石油エーテル (b.p. 60~80°C), 500 ml (100 ml×5) で処理し、石油エーテル可溶部を除いた。

石油エーテル可溶部を除いた濃縮物を 2 l 容の分液ロートに移し、エーテル可溶部を抽出するために、エーテルを加え (全容 1 l), はげしく振盪して一夜静置するとエーテルに不溶の樹脂状物質が析出したのでこれを分離した。

樹脂状物質を分離したエーテル溶液は抽出操作 [A] で行なったごとく、飽和重炭酸ナトリウム、10% 炭酸ナトリウム、5% 水酸化カリウムの各アルカリ溶液 200 ml (50 ml×4) で順次抽出して、酸性部および中性部に分別した。アルカリ可溶部は塩酸酸性とした後、再びエーテルで抽出し、無水硫酸ナトリウムで脱水した後、溶媒を溜去して各可溶部を得た (第3表)。

バッコヤナギ、ナガバヤナギ、エゾノキヌヤナギ心材のエーテル可溶部

各樹種は木口面の心材、辺材の境界に沿って鋸引して心材、辺材に分けた。心材は一度鉋屑とし、これを粉碎機で 2 mm のスクリーンを通過するように粉碎した。

調製した心材風乾試料 (バッコヤナギ: 0.9 kg; ナガバヤナギ: 2.0 kg; エゾノキヌヤナギ: 2.0 kg) は各々抽出操作 [B] に準じて抽出し、エーテル可溶部を得た (第4表)。

3. エーテル可溶部中酸性部の濾紙クロマトグラフ法による分離

一般に行なわれている分析方法においては、多量の試料を必要とし、また多量の溶媒で抽出しなければならず、非常に繁雑な操作を経て行ない、しかも時間および経費の消費が大きく、多種の試料についての分析には極めて不便である。特に含有量の少ない化合物が多量の樹脂状物質と混在しているときには、これら成分の分離は不可能となり、全成分を確認することは困難である。

この点に関して近年、天然物の分離、同定に濾紙クロマトグラフ法を応用することが多くなった。この方法の利点は少量の化合物を容易に確認することができることである⁹。

10,12,29)。

BATE-SMITH (1948)⁹⁾ はアントシアニン、フラボンおよびその配糖体の分離、同定に濾紙クロマトグラフ法を応用したのがはじめてであり、展開剤の選択は分離する物質の溶解性によって決定される。

ROBERTS と WOOD (1953) は配糖体とそのアグリコンを分離する際、溶媒として水を用いているが、水もまた配糖体を移動させるのに有効な溶媒であることを観察している¹⁰⁾。

LINDSTEDT (1950) は炭化水素：水：アルコール類系の溶媒をアグリコンおよびスチルベン誘導体に適用し、これらの系の溶媒が展開剤として優れた分離能を示すことを確認している^{90,91)}。

一般にフラボノイド化合物を分離するのに用いられている展開剤はブタノール：水：有機酸系の混合溶媒であり、この有機層を用いて分離を行なう場合、多くの水酸基をもっている化合物程、移動がおそいと認められている。

展開終了後、濾紙上のクロマトグラムの認知のためには、可視光線ならびに紫外線下での観察、アルカリ溶液を濾紙上のクロマトグラムに吹付け可視光線および紫外線下での観察、その他の発色剤を噴霧しての認知、あるいは金属塩で処理して発色させる等の方法が用いられている。

i) エゾノヤマネコヤナギ心材抽出物の分離

エゾノヤマネコヤナギ心材のエタノール抽出物、冷水抽出物さらにエーテル可溶部中の酸性部について濾紙クロマトグラフ法を応用して分離を行なった。この結果、エタノール抽出物からは少なくとも4個の成分、冷水抽出物からは少なくとも2個の成分、酸性部からは4個の成分の存在することが認められる。

従前より多くの研究者によって用いられてきた溶媒を使用して試料を展開してみたところ、物質を移動させるのには良いが分離が余り明確でなく、唯一種の物質を展開、同定する場合には利用されるが、本試料の如き物質が混在しているものを展開するには適しないものが多かった。

本研究においては下記のごとき6種の溶媒を用いて行なった結果、四塩化炭素：酢酸=2:1 (v/v) の溶媒を使用したときに各成分を認知するのに都合の良い R_f 値を与えた。

I: 60% 酢酸; II: 四塩化炭素：酢酸=1:1; III: 四塩化炭素：酢酸=2:1; IV: n-ブタノール：酢酸：水=4:1:5; V: フェノール：水=73:27; VI: m-クレゾール：酢酸：水=24:1:25

発色剤として塩化第二鉄およびベンチジン試薬を用いたけれども、塩化第二鉄のアル

コール溶液はフェノール性物質中でも特に限られた物質にのみ著しい呈色反応を示すが、濾紙上のクロマトグラム全部を認知するためには不適當であり、本研究では主としてベンチジン試薬を使用した。

また比較物質としてジヒドロケルセチン(3, 5, 7, 3', 4'-ペンタヒドロキシフラバノン)を用いた。これらの結果を第5表に示す。

Table 5. R_f -Value and Color Reaction with Benzidin Reagent. of the Heartwood Constituents of *S. hultenii* var. *angustifolia* KIMURA

Materials	Solvents	I	II	III	IV	V	VI
		R_f Color	R_f Color	R_f Color	R_f Color	R_f Color	R_f Color
Crystalline material: Hultenin		0.83 r.B	0.93 r.B	0.58 r.B	0.96 r.B	0.92 y.B	0.66 y.B
Ethanol Extracts		0.83 r.B 0.64 P	—	0.89 P 0.58 r.B 0.22 B 0.05 B	0.96 r.B 0.76 r.V 0.64 r.V 0.53 B	0.92 y.B 0.75 y.B 0.42 y.B	—
Cold water Extracts		0.81 r.B	—	0.89 P 0.22 B	0.96 r.B 0.76 r.V	0.73 y.B 0.41 y.B	—
Sodium bicarbonate fraction		0.80 r.B 0.69 P	0.91 r.B 0.80 p.r.B	0.58 r.B 0.22 B 0.05 B	0.95 r.B	0.96 y.B	0.66 B
10% sodium carbonate fraction		0.81 r.B	0.93 r.B 0.79 p.r.B	0.89 P 0.58 r.B 0.22 B 0.05 B	0.95 r.B	0.92 y.B	0.63 B
5% Potassium hydroxide fraction		0.83 r.B	0.94 r.B	0.89 P 0.82 p.P 0.22 B	0.96 r.B	0.92 y.B	0.30 B
Dihydroquercetin		0.74 B	0.46 r.B	0.04 r.B	0.93 r.V	0.67 p.B	0.61 p.B

Solvents: I: 60% AcOH; II: CCl₄: AcOH=1:1; III: CCl₄: AcOH=2:1; IV: n-BuOH: AcOH: H₂O=4:1:5; V: Phenol: H₂O=73:27; VI: m-Cresol: AcOH: H₂O=24:1:25

Color: P=Pink; p.P=pale Pink; p.r.B=pale red Brown; p.B=pale Brown B=Brown; r.B=red Brown; r.V=red Violet; y.B=yellow Brown

溶媒 I を用いて展開すると比較物質は R_f 値 0.74, 心材部より単離された結晶性物質 [m.p. 208~209°; Hultenin] は R_f 値 0.83 をもち、他の酸性部もこの結晶性物質のもつ R_f 値と同様の R_f 値を示す。比較物質と結晶性物質とは明瞭に区別される。エタノール抽出物からは各々 0.64, 0.83 の R_f 値をもつ成分が認められる。

溶媒 II はほぼ R_f 値 0.79~0.94 の範囲に各成分を移動させるが、比較物質だけは R_f 値 0.46 の低い値を示し他の成分と比較するのに都合がよい。しかしながら、各成分の R_f 値が互に近い分、分離のよい溶媒とは考えられない。

溶媒 IV は各成分を移動させるが比較物質との差があまりに小さすぎる。エタノール抽出物はこの展開剤で各々 R_f 値 0.53, 0.64, 0.76, 0.96 の物質の存在することを示すが、 R_f 値の低いものは尾を引いて分離が明瞭でなかった。

展開剤 V および VI はほぼ類似の結果を示す。この溶媒自身がフェノールであり、発色剤と容易に反応するためか着色が鮮明でない。

溶媒 III は展開溶媒 II の混合比を変えたものであり、各成分の移動を比較するに都合のよい R_f 値を与える。この溶媒によるとエタノール抽出物中には少なくとも 4 個の成分が存在し、各々 0.05, 0.22, 0.58, および 0.89 の R_f 値を与えた。これらの成分中、 R_f 値 0.05, 0.58 の物質は結晶として得ることができ、融点は各々 226°C, 208~209°C の物質である。

以上の結果より、酸性部の各フラクションには殆んど同一の物質が存在し、エタノール抽出物中に見られる各成分は殆んど酸性部に移っていることを示している。

なお、中性部は塩化第二鉄ならびにベンチジン試薬で確認することができなかった。

ii) 3種のヤナギ心材抽出物の分離

さらにエゾノヤマネコヤナギ心材エタノール抽出物とエゾノヤマネコヤナギ辺材メタノール抽出物、バッコヤナギ心材、ナガバヤナギ心材およびエゾノキヌヤナギ心材の各エタノール抽出物中の酸性部を次のような 5 種の展開溶媒を用いて比較した。発色剤にはベンチジン試薬を使用した。この結果は第 6 表に示す。

I: 60% 酢酸; III: 四塩化炭素 : 酢酸 = 2 : 1; IV: n-ブタノール : 酢酸 : 水 = 4 : 1 : 5; VII: 22% iso-プロパノール; VIII: n-ブタノール : ベンゼン : ピリジン : 水 = 10 : 2 : 5 : 5

この結果 5 種の展開剤中、III および VII は各フラクション中の成分を分離するのに良好な溶媒と考えられる。

エゾノヤマネコヤナギ辺材のメタノール抽出物中、酸性部を溶媒 III で展開した場合、少なくとも 4 個の成分 R_f 値 0.05, 0.22, 0.58 を 0.89 の物質の存在が認められ、バッコヤナギ心材エタノール抽出物中の酸性部を同じ溶媒を用いて (展開剤で) 展開した場合、同一の R_f 値をもつ同数の成分が存在することを確認し得た。これらのクロトマグラムの呈色反応からエゾノヤマネコヤナギとバッコヤナギ心材エタノール抽出物中の成分とは同一の物質であることが認められる。

エゾノヤマネコヤナギおよびバッコヤナギに関して、その酸性部の成分は全く同一の

Table 6. R_f -Value and Color Reaction with Benzidin

Solvents	Materials	<i>S. hultenii</i> var. <i>angustifolia</i> KIMURA			
		Heartwood	Sapwood ¹⁾		
		Ethanol extracts R_f color	Saturated NaHCO ₃ R_f color	10% Na ₂ CO ₃ R_f color	5% KOH R_f color
I 60% AcOH		0.89 r.B	0.88 B	0.88 B	0.88 B
		0.80 r.B		0.79 r.B	0.78 r.B
III CCl ₄ : AcOH=2:1		0.89 P	0.89 P		0.89 B
		0.58 r.B	0.58 r.B	0.58 r.B	0.58 r.B
		0.22 B	0.22 B	0.24 B	0.22 B
		0.05 B	0.05 B	0.05 B	0.05 B
IV n-BuOH: AcOH: H ₂ O=4:15		0.93 r.B	0.94 r.B	0.93 r.B	0.94 r.B
		0.70 B	0.70 B		
		0.41 B			
VII 22% iso-Propanol		0.87 B	0.87 B		
		0.75 r.B	0.71 r.B	0.73 r.B	0.71 r.B
		0.51 r.B	0.47 r.B	0.47 r.B	0.47 r.B
		0.34 r.B	0.32 r.B	0.35 r.B	
VIII n-BuOH: Benzene: Pyridine: H ₂ O=10:2:5:5		0.95 r.B	0.94 r.B	0.95 r.B	0.94 r.B
			0.83 B		0.85 B

1) MeOH Extracts 2) trace

ものであり、これらの成分を主体として分類を考えるとときには同一系の樹種として考えるべきであろう。

ナガバヤナギ心材の酸性部を溶媒 III を用いて展開すると少なくとも 4 個の成分を認めることができる。 R_f 値についてはエゾノヤマネコヤナギの成分とほぼ同一と思われるものもあるが、その呈色反応から異種のものであることがわかる。特に R_f 値 0.47 の成分は呈色反応も強く量的にも多量に存在していることが考えられる。また溶媒 VII で展開した場合には少なくとも 5 個の成分を認め得る。 R_f 値 0.75 の成分はエゾノヤマネコヤナギのものと同じ呈色反応をするけれども痕跡程度であり、その存在を断定することは難しい。さらにエゾノキヌヤナギ心材の酸性部を溶媒 III で展開すれば少なくとも 6 個の成分を確認し得る。酸性部中、飽和重炭酸ナトリウムおよび 10% 炭酸ナトリウムの各フラクションに分別された成分は R_f 値ならびに発色剤との呈色反応において、エゾノヤマネコヤナギの各成分と同一である。しかしながら、5% 水酸化カリウムのフラクションに分別された R_f 値 0.27 および 0.50 の物質はその呈色反応からもエゾノヤマネコヤナギに存在しない成分である。 R_f 値 0.50 の成分はナガバヤナギに見られた R_f 値 0.47 の成分と R_f 値に

Reagent of the Heartwood constituents of *Salix* species

<i>S. bakko</i> KIMURA			<i>S. sachalinensis</i> FR. SCHM.			<i>S. pet-susu</i> KIMURA		
Saturated NaHCO ₃ <i>R_f</i> color	10% Na ₂ CO ₃ <i>R_f</i> color	5% KOH <i>R_f</i> color	Saturated NaHCO ₃ <i>R_f</i> color	10% Na ₂ CO ₃ <i>R_f</i> color	5% KOH <i>R_f</i> color	Saturated NaHCO ₃ <i>R_f</i> color	10% Na ₂ CO ₃ <i>R_f</i> color	5% KOH <i>R_f</i> color
0.78 r.B	0.88 B 0.78 r.B	0.80 r.B	0.90 B 0.83 B	0.92 B 0.83 y.B 0.79 r.B ²⁾	0.89 Y 0.79 Y	0.89 B 0.79 r.B	0.87 B 0.79 r.B	0.79 y.B 0.73 r.B
0.88 P 0.58 r.B 0.22 B 0.05 B	0.87 P 0.58 r.B 0.22 B	0.86 P 0.58 r.B	0.88 Y 0.59 y.B 0.47 y.B	0.86 Y 0.55 y.B 0.22 Y	0.88 Y 0.61 y.B 0.47 Y 0.25 Y	0.87 B 0.59 r.B 0.22 B 0.05 B	0.87 B 0.59 r.B 0.22 B 0.05 B	0.50 Y 0.27 Y
0.93 r.B 0.69 B 0.65 r.B ²⁾	0.90 r.B 0.70 B	0.95 r.B	0.96 B	0.95 B	0.96 B	0.91 r.B	0.95 r.B	0.90 r.B
0.87 B 0.75 r.B 0.48 r.B	0.87 B 0.75 r.B 0.50 r.B 0.34 r.B	0.88 B 0.74 r.B 0.47 r.B 0.30 r.B	0.88 Y 0.83 Y 0.75 y.B	0.83 Y 0.75 y.B ²⁾ 0.57 B	0.83 Y 0.69 Y	0.87 B 0.74 r.B 0.38 r.B	0.87 B 0.75 r.B 0.43 r.B	0.69 y.B
0.95 r.B	0.94 r.B 0.88 B	0.94 r.B	0.91 y.B	0.93 y.B 0.85 B	0.93 Y	0.91 r.B	0.94 r.B	0.93 r.B

Color: B=Brown; P=Pink; r.B=red Brown. Y=Yellow; y.B=yellow Brown

は若干差があるけれども呈色反応および溶媒 VII で展開したときの *R_f* 値 0.69 から考えて同一の成分と考えられる。

以上のことよりエゾノヤマネコヤナギのアルコール抽出物については心材、辺材共に同一成分を含有しており、またバッコヤナギ心材の成分との間にも差がなく同一である。

エゾノキヌヤナギはエゾノヤマネコヤナギの成分と同一のものもあるが、異なる2つの物質の存在により明瞭に区別することができる。

また、ナガバヤナギは全く異なる成分を含有しエゾノヤマネコヤナギと区別される。一方エゾノキヌヤナギは異なる呈色反応をする成分の存在によりナガバヤナギと明らかに区別することができる。

実験の部

エタノール抽出物

風乾木粉 100 g を 95% エタノール 1 ℓ を用いて 72 時間冷浸抽出した。抽出液は減圧下で溶媒を溜去しシラップとした (2.0 g)。この 0.1 g を 10 ml の 95% エタノールに溶解し展開試料とした。

冷水抽出物

上記エタノール抽出物を除いた木粉に 1 ℓ の水を加え 24 時間冷浸抽出した。抽出液は減圧下でシラップとなるまで濃縮した (シラップ収量: 7 g)。この 0.1 g を 10 ml の 95% エタノールに溶解して試料とした。

酸性部

エタノール抽出物 1.4 g を 500 ml のエーテルで激しく振盪するとエーテル不溶の樹脂状物質が析出してくる。これを分離し、抽出液は常法にしたがって飽和重碳酸ナトリウム、10% 炭酸ナトリウムおよび 5% 水酸化カリウムの各アルカリ溶液で順次抽出した。各アルカリ可溶部を塩酸酸性とした後、再びエーテルで抽出した。エーテル溶液は無水硫酸ナトリウムで脱水した後、溶媒を溜去して各酸性部を得た (0.8 g, 0.7 g, 0.1 g)。これら分別物の 0.1 g を 10 ml の 95% エタノール溶解してクロマトグラフィの試料とした。

中性部

エーテル可溶部から酸性部を抽出した後、無水硫酸ナトリウムで脱水し、溶媒を溜去すれば 0.1 g の中性部が得られた。これを 10 ml のエタノールに溶解し試料とした。

結晶性物質 (Hultenin: m.p. 208~209°C)

心材部から単離された粗結晶を 60% エタノールで再結晶したもので、その 50 mg を 5 ml の 95% エタノール溶解して試料とした。

比較物質

Douglas fir 樹皮より単離したジヒドロケルセチン (3, 5, 7, 3', 4'-ペンタヒドロキシフラバノン) の 50 mg を 5 ml の 95% エタノールに溶解して試料とした。

なお、この結晶は米国オレゴン州立 Forest Products Research Center の H. AFT 氏の御厚意によるものである。

エゾノヤマネコヤナギ辺材メタノール抽出物中の酸性部

抽出操作 [A] により得られた酸性部の各フラクションを 20 ml の 95% エタノールに溶解して試料とした。

バッコヤナギ, ナガバヤナギ, エゾノキヌヤナギ心材エタノール抽出物中の酸性部

2) において抽出操作 [B] により得られた各樹種の酸性部各フラクションを 20 ml の

95% エタノールに溶解し試料とした。

クロマトグラフィーの操作

この操作のために用いた濾紙は WHATMAN No. 1 および東洋濾紙 No. 50 の 20×40 cm の大きさのもので、その一端より 3 cm の所に原点を定め、それより 30 cm の所を終点とした。原点に各試料の 0.01 ml を付け、前記 8 種の溶媒を用い上昇法により展開した。展開終了後、濾紙を室温で乾燥し、発色剤を吹き付け、その直後のクロマトグラムの着色によって確認した。

ベンチジン試薬の調製

ベンチジン 5 g と濃塩酸 14 ml を混合し充分攪拌した後、980 ml の水を加えて混合溶液を作る。別に 10% 亜硝酸ナトリウム溶液を調製して、使用直前、両液を同量混合して使用した。

II. フルテニン (Hultenin) の構造

1. フルテニンの単離

粉碎し心材をエタノールで 72 時間冷浸抽出した。減圧下で溶媒を溜去し、シラップとなるまで濃縮し、ついで石油エーテルで粘稠物を除き、さらにエーテルで抽出した。エーテル可溶部から酸性部を分別するためアルカリ溶液で抽出し、これを塩酸酸性とした後再びエーテルで抽出する際、エーテル層に難溶の物質が析出した。この白濁色の粗塊を 60% エタノールから結晶化すると殆んど無色の針状晶 [1] が得られた。(絶乾試料に対して 0.17%)

この結晶の融点は 200°C 附近で褐変収縮し、208~209°C で溶融分解する。分子量はラスト法により 322 の値を得た。分析値は C, 60.45%; H, 4.88% である ($C_{16}H_{14}O_7$ として C, 60.38; H, 4.43; M=318)。

メトキシル基はツァイゼル法により 9.68% の値を得た ($C_{15}H_{11}O_6(CH_3O)$ として CH_3O , 9.74%)。

実験の部

I. 2. ii) の方法に準拠してエゾノヤマネコヤナ心材部の匏屑を粉碎機で細粉とし、その 2 kg (風乾) を大型抽出器に入れ、95% エタノール 8 l を用い 72 時間凍浸抽出した。エタノール抽出液は減圧下で約 200 ml まで濃縮し、析出せる物質を濾別した後、石油エーテル (b.p. 60~80°C) 500 ml で粘稠物質を除いた。ついで 1 l のエーテルを用いて濃縮物を激しく振ると不溶の樹脂状物質が析出してきたのでこれを分別した。エーテル可溶部は常法にしたがい飽和重炭酸ナトリウム (50 ml×3)、10% 炭酸ナトリウム 50 ml×3) およ

び5%水酸化カリウム(50 ml×3)の順で酸性部を抽出した。塩酸酸性とした後、再びエーテル(各々100 ml×3)で抽出し、溶媒を溜去してアルカリ可溶部を得た。この際、10%炭酸ナトリウム可溶部からエーテルに難溶の白濁色の物質約7gを得た。この物質は60%エタノールから数回再結晶すると淡黄色の結晶を得る。再び少量の脱色炭を用い60%エタノールから結晶化すると殆んど無色の針状晶約3gを得た。m.p. 208~209°C

分 析 値

検 体 量 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
3,426	7,920	1,610	60.12	5.01
2,414	5,347	1,077	60.45	4.88

分 子 量

検 体 量 (mg)	カンファー (mg)	Δt°C	M
2.0	27.6	9°	322

メトキシル基

検 体 量 (mg)	AgI (mg)	CH ₃ O (%)
3,274	2,246	9.07
3,426	2,510	9.68

2. フルテニンの化学的性質

フルテニンは水、石油エーテル、四塩化炭素、ベンゾールおよびクロロホルム等に不溶、メタノール、エーテルに冷時難溶、熱時可溶、アセトン、エタノールおよび氷酢酸等の有機溶媒には易溶である。

一般にフラボノイド化合物はアルカリ溶液で処理したとき黄色の着色溶液を与える。フラバノン類は冷時、希アルカリ溶液で無色または非常に淡い黄色溶液を与えるが、短時間中に深黄色から赤色に変化する。また濃硫酸と作用しても着色するが、フラボンおよびフラボノール類は黄色溶液を与え、フラバノン類は鮮橙色から深紅色に着色することが知られている⁴⁷⁾。

フルテニンは希アルカリに冷時容易に溶解して黄緑色の溶液を作る。また濃硫酸を作用させると黄色に溶解し、これを加熱すると赤褐色に変色する。このものに水を加えると再びもとの黄色の溶液に戻る。

フラボノイド化合物のフェノール性水酸基は塩化第二鉄のアルコール溶液と反応し特徴ある呈色反応をすることが知られている。一般に5位にある水酸基は緑色、紫色および褐色に着色し、3, 5-ジオキシ誘導体は強い緑色に呈色するが、4', 6-または7位の水酸基は着色しない。また3位のアルコール性の水酸基は褐色に着色することが報告されている^{15, 16)}。

オキシフラボン類のアルコール溶液をマグネシウムと濃塩酸で還元すると橙黄色から赤紫色に呈色する^{123, 124)}。また亜鉛と濃塩酸による還元の際には、マグネシウムと塩酸

の場合と同様に着色するが、フラボノール類は3位の水酸基がアルキル化されているか、あるいは配糖体になっているときにのみ着色することが認められている¹²⁰⁾。この亜鉛と塩酸による還元反応は3-ヒドロキシフラバノンに対して著しい深色を与えるのでフラバノンと区別するためにしばしば用いられている¹⁰²⁾。

フルテニンのエタノール溶液に塩化第二鉄のエタノール溶液を作用させると褐紫色から黒紫色に呈色する。またこの物質のエタノール溶液をマグネシウムと濃塩酸による還元反応に際しては桜紅色を与え、同じエタノール溶液を亜鉛と濃塩酸で還元すれば暗桜紅色に着色する。

さらにフルテニンはフェーリング溶液を熱時還元する。フルテニンを酸で処理した後の溶液を中和濃縮し、ベルトラン法にしたがって還元糖の検出を試みたところ痕跡程度の酸化第一銅を認めることができるが定量することは困難であった。このことより生じた酸化第一銅は還元糖によるものとは認め難く、フルテニンを配糖体と考えることはできない。

フラボン、カルコンおよびオーロン類の構造中に置換されているオルト位の水酸基は中性の酢酸鉛と反応させたとき濃黄色から赤色の沈澱を生ずる。このことはフラボノイド化合物の分離、精製および呈色反応にしばしば利用されている³²⁾。

フルテニンのエタノール溶液に中性の酢酸鉛を作用させると白色の沈澱で生ずる。

またこの物質は光学的に活性であり、その比旋光度は $[\alpha]_D^{25} = +6.69^\circ$ である。

フラバノン類は2位の不斉炭素原子に基づく光学活性体が存在し^{5,6,27,78,79)}、一方、天然のフラバノン類の中にはラセミ体で存在するものが報告されている⁴⁵⁾。

実験の部

フルテニン 0.2 g を 2% 硫酸 100 ml に懸濁させ 1 時間煮沸した。物質は反応中、僅かに褐色に着色したが殆んど変化せず溶解しなかった。冷却後、不溶物を濾取し、エタノールから再結晶すると融点 206°C の僅かに着色した針状結晶を得た。フルテニンと混融しても融点の降下は認められなかった (0.16 g)。

不溶物を濾別した後の水溶液は水酸化バリウムで中和後、ベルトラン法に準拠して還元糖の検出を試みたが、生じた酸化第一銅の沈澱は痕跡程度で定量できなかった。

比旋光度

フルテニンの 284 mg を 20 ml の無水エタノールに溶解し測定溶液とした。

$$[\alpha]_D = 100 \cdot a / lc$$

但し a : 回転角度

c : 溶液 100 ml 中の検体のグラム数

l : 測定管長 dm

$$a = +0.095^\circ \quad l = 1 \text{ dm} \quad c = 1.42 \text{ g}$$

$$[\alpha]_D^{20} = +6.69^\circ$$

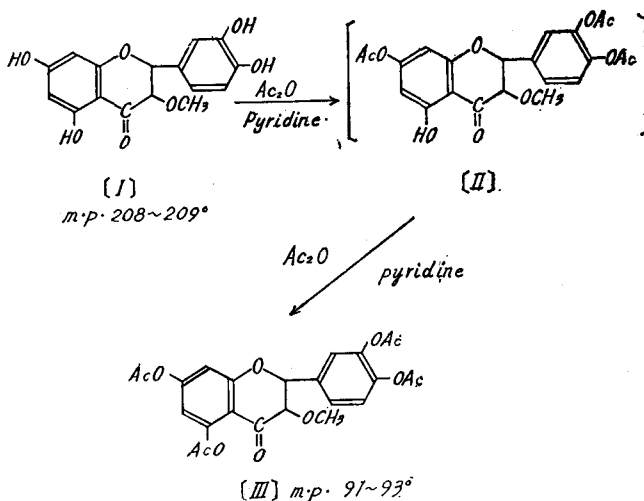
3. 誘 導 体

i. アセチル誘導体

フルテニン [I] を常法にしたがい、ピリジンを助剤としてアセチル化すればアセチル誘導体を白い塊状の物質として得た。このアセテート [II] のアルコール溶液にアルコール性塩化第二鉄を作用させると、かすかに褐紫色を呈する。再びこの粗塊をピリジンに溶解し、無水酢酸でアセチル化して白色の粗結晶を得た。この粗結晶を 60% エタノールから再結晶すれば 91~93°C の融点をもつ白色の微粉末状の結晶 [III] として得ることができ。塩化第二鉄による呈色反応は陰性である。

アセチル基はクーン・ロート法により測定して 34.69% の値を得た $[\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_7(\text{CH}_3\text{CO})_4]$ として CH_3CO 35.39%

分析値は C 59.85%, H 4.63% である $[\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_7(\text{CH}_3\text{CO})_4]$ として C 59.02; H 4.92%。



ii. メチル誘導体

a. ジアゾメタンによるメチル化

フルテニン [I] をエーテルに懸濁させておき、過剰のジアゾメタンを含むエーテル溶液を加えて調製したメチルエーテルは淡黄色の粗塊として得ることができる。これをエタノールから再結晶すると無色針状結晶 [IV] を得る。融点は 189~191°C で塩化第二鉄による呈色反応は陽性である。メトキシル基は 18.27% として定量できた。C 62.31% : H 5.12% $[\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5(\text{OCH}_3)_2]$ として C 61.45; H 4.82; OCH₃, 18.67%

フルテニンモノメチルエーテル [IV] はピリジンを助剤として無水酢酸でアセチル化

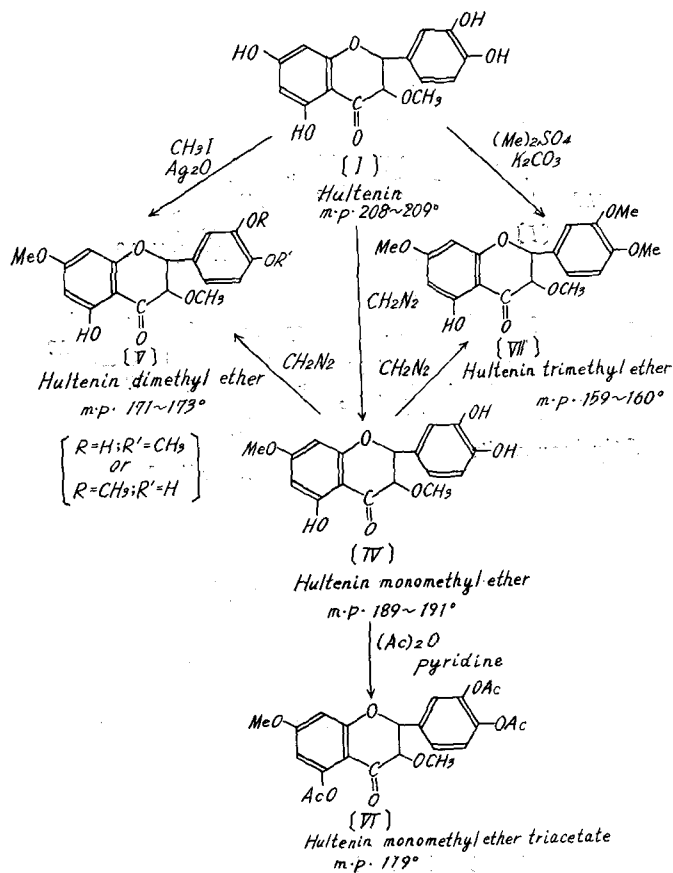
すれば淡黄色のトリアセテート [VI] を与える。融点は 119°C で塩化第二鉄による反応は陽性である。

メトキシ基 13.89% ; アセチル基 27.89% ; C 59.64% ; H 4.90% [$C_{15}H_7O_5(OCH_3)_2(COCH_3)_3$ として OCH₃, 13.52 ; COCH₃, 28.22 ; C 60.28 ; H 4.80%]

ジアゾメタンによるメチル化に際し、繰返しメチル化を行なえばそれぞれ融点 170~172°C および 159~160°C のメチル誘導体を得る。これらはそれぞれ沃化メチルおよびジメチル硫酸を用いて得られた誘導体 [V] および [VII] と混融しても融点の降下は認められない [V : m.p. 171~173° ; VII : m.p. 159~160°]

b. 沃化メチルによるメチル化

フルテニンを沃化メチルと酸化銀と共にエタノール中で反応させると暗黄色の粘稠な物質を与える。これをメタノールから再結晶すると黄色粉末状のメチルエーテル [V] を得る。塩化第二鉄による反応は陽性である。融点は 171~173°C でメトキシ基は 27.07% として定量された。C 61.64% ; H 5.58% [$C_{15}H_9O_4(OCH_3)_3$ として C 62.43 ; H 5.20 ; OCH₃



26.87%]

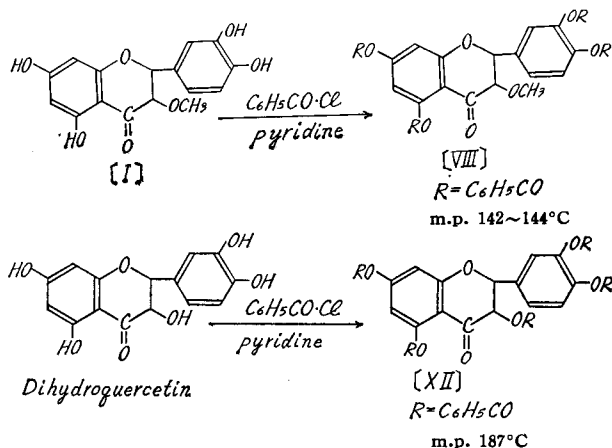
c. ジメチル硫酸によるメチル化

フルテニンをアセトンに溶解し、それに予め灼熱した炭酸カリウムとジメチル硫酸を加え、温浴上で8時間還流に付した。反応生成物は黄色の粗塊として得ることができた。メタノールから繰返し再結晶すれば淡黄色の結晶 [VII] を得る。この物質のエタノール溶液に塩化第二鉄を反応させると褐紫色に着色する。融点は $159\sim 160^\circ\text{C}$ でメトキシル基は 33.76% である。C 63.98%; H 5.29% [$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_5(\text{OCH}_3)_4$] として C 63.33; H 5.59; OCH_3 34.44%

iii. ベンゾイル誘導體

フルテニンはピリジン中でベンゾイルクロリドと室温で反応させると白色の粗塊を生ずる。この物質をエタノールから再結晶すると白色物質 [VIII] を与える。塩化第二鉄による呈色反応は陰性であり、融点は $142\sim 144^\circ\text{C}$ である。C 71.58%; H 4.51% [$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_7(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_4$] として C 71.93; H 4.08%

また、ジヒドロケルセチンのベンゾイル誘導體はフルテニンベンゾアートと同様に白色物質 [XII] として得られ、塩化第二鉄による反応は陰性である。融点は 187°C である。C 72.80%; H 4.19% [$\text{C}_{15}\text{H}_7\text{O}_7(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_5$] として C 72.81; H 3.88%



iv. ベンジル誘導體

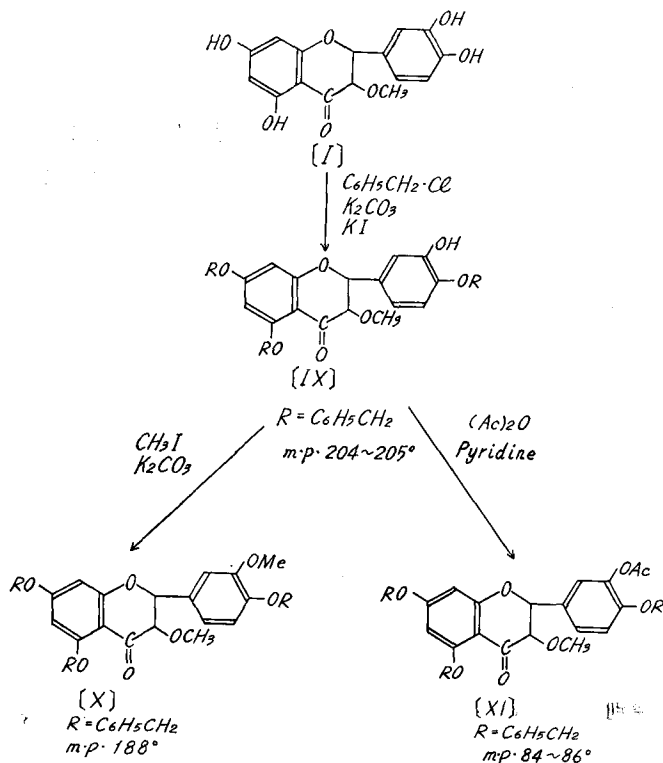
フラボノイド化合物の水酸基を部分的にアルキル化する試みはしばしば行なわれている。構造中7位の水酸基は容易にアルキル化されるが5位の水酸基は4位にあるカルボニル基と水素結合しているためにアルキル化が容易に進行しない。

JURD (1958) はケルセチンのテトラアセテート (3, 7, 3', 4'-テトラアセチルケルセチン) をベンジルクロリドと反応させると、7位に置換されていたアセチル基が5位に移動することを認めている。さらにケルセチンの種々の置換体を各々ベンジル化して、ベンジル基の導入される状態を研究し $7 > 4' > 3 > 5 > 3'$ の順に置換されることを認めた^{54,55)}

フルテニンを無水炭酸カリウムとベンジルクロリドと共に無水アセトン中で8時間還流して反応させると白色のベンジル誘導体 [IX] を与える。この物質はエタノールに難溶である。融点は 204~205°C で塩化第二鉄反応は陰性である。融点がフルテニンと近いけれどもフルテニンとの混融試験では融点が 196~197°C であって原物質の融点よりも低く同一のものではない。C 75.12% ; H 5.69% [$C_{18}H_{11}O_4(OC_6H_5CH_2)_3$] として C 75.98 ; H 5.37%

このトリベンジルフルテニンをアセトン中で沃化メチルによりメチル化すれば融点 188°C のメチルエーテル [X] を生ずる。メトキシル基は 9.51% である。C 75.61% ; H 5.61% [$C_{16}H_{10}O_2(OC_6H_5CH_2)_3(OCH_3)_2$] として C 75.75 ; H 5.65 ; OCH_3 10.29%

さらにベンジル誘導体 [IX] をピリジンに溶解し無水酢酸でアセチル化すれば白色のアセチル誘導体 [XI] を得る。融点は 84~86°C でアセチル基は 6.53% である。C 73.68% ; H 5.79% [$C_{15}H_{10}O_4(OC_6H_5CH_2)_3(COCH_3)$] として C 74.29 ; H 5.40 ; $COCH_3$ 6.82%



実験の部

5, 7, 3', 4'-テトラアセチルフルテニン [III]

フルテニン 0.51 g をピリジン 10 ml に溶解すると僅かに橙色の溶液となる。この溶

液に無水酢酸 13 ml を加え、この混合物を3時間室温に放置した。その後多量の冷水 (100 ml) に徐々に注加し、白色物質 [II] を得た。塩化第二鉄による反応は陽性である。[II] はさらにピリジン 3 ml に溶解し、無水酢酸 3 ml と共に一夜放置して反応させた後、多量の冷水 (100 ml) に注加し析出せる白色物質を集め 60% エタノールから再結晶すれば融点 91~93°C の白色微粉末状の結晶 [III] を得た。収量 0.46 g

アセチル基

検体量 (mg)	N/10 ² NaOH (ml)	COCH ₃ (%)
12.1	9.75	34.69
		-Δ 0.70

分析値

検体量 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
4,842	10,620	2,002	59.85	4.63
			+Δ 0.83	-Δ 0.29

フルテニンモノメチルエーテル [IV]

フルテニン 1 g を 10 ml のエーテルに懸濁させ、これに常法によりニトロソメチル尿素より造ったジアゾメタンのエーテル溶液を加えると盛んに窒素が発生する。この混合溶液を室温で一夜放置した。反応終了後、黄色の物質が析出したのでこれを濾別しエタノールから再結晶すれば無色の針状晶を得た。m. p. 189~191°C, 塩化第二鉄で褐紫色に着色する。収量 ca. 0.6 g

メトキシ基

検体量 (mg)	AgI (mg)	CH ₃ O (%)
6,110	8,448	18.27
		-Δ 0.40

分析値

検体量 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
2,934	6,706	1,342	62.31	5.12
			+Δ 0.86	+Δ 0.30

モノメトキシトリアセチルフルテニン [VI]

[IV] の 50 mg をピリジン 1 ml に溶解し、無水酢酸 1.5 ml 加えて一夜放置後、100 ml の氷水中に注加すると油状の物質を生じた。これを激しく攪拌すると粘稠な板状の粗結晶になり、これを濾別後、エタノールから再結晶すると淡黄色の微晶として得ることができた。m. p. 119°C, 塩化第二鉄反応陰性、収量 55 mg

メトキシ基

検体量 (mg)	AgI (mg)	CH ₃ O (%)
3,828	4,024	13.89
		+Δ 0.37

アセチル基

検体量 (mg)	N/10 ² NaOH (ml)	COCH ₃ (%)
5,328	3.45	27.28
		-Δ 0.35

分析値

検体量 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
4,690	10,250	2,056	59.64	4.90
			-Δ 0.64	+Δ 0.10

フルテニンジメチルエーテル [V]

フルテニン 0.92 g を 15 ml のエタノールに溶解し、これに 1 ml の沃化メチルを加え、反応フラスコを冷却しながら酸化銀の 2.5 g を少量ずつ加えた。酸化銀を全部加えた後、空気冷却器を付して温浴上で 1 時間加温した。反応終了後、溶液が温いうちに過剰の酸化銀および沃化銀を濾別し、母液を少量のエーテルで抽出し、溶媒を溜去した後、粘稠な黄色の反応物を得た。

これをメタノールから結晶化すると黄色粉末状物質を得た。m.p. 171~173°, 塩化第二鉄反応陽性, 収量 ca. 0.41 g

メトキシ基

検体量 (mg)	AgI (mg)	CH ₃ O (%)
6,160	12,920	27.70
		+Δ 0.83

分析値

検体量 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
4,180	9,442	2,086	61.64	5.58
			-Δ 0.79	+Δ 0.38

結晶 [IV] 0.1 g をアセトン 10 ml に溶解しジアゾメタンのエーテル溶液 100 ml を加え一夜放置後、溶媒を溜去して得られた反応生成物をメタノールから結晶化すると僅かに着色した粉末状物質を得た。m.p. 170~172°C [V] と混融してもその融点の降下はなかった。塩化第二鉄反応陽性, 収量 ca. 50 mg

フルテニントリメチルエーテル [VII]

[I] 0.7 g を無水アセトン 20 ml に溶解しジメチル硫酸 1 ml と予め灼熱した炭酸カリウム 2 g を加え、還流冷却器を付し 8 時間温浴上で反応させた。反応終了後、溶媒を常圧下で溜去して得られた粘稠性を帯びた黄色の生成物をメタノールから脱色炭を用いて数回結晶化すれば淡黄色の結晶が得られた。m.p. 159~160°C, 塩化第二鉄反応陽性, 収量 ca. 0.5 g

メトキシ基

検体量 (mg)	AgI (mg)	CH ₃ O (%)
2,525	6,303	33.76
		-Δ 0.68

分 析 値

検 体 量 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
2,862	6,710	1,354	63.98	5.29
			+Δ 0.65	-Δ 0.30

[IV] の 0.5 g を無水アセトン 20 ml に溶解し、ニトロソメチル尿素 2 g から得たジアゾメタンのエーテル溶液をアセトン溶液に加えた。暫くして混合溶液から盛んに窒素ガスが発生し反応が進行した。3時間後、赤褐色海綿状物質が析出し、これからも気泡が発生した。さらに2時間後、この物質は再び溶解した。この反応物を一夜放置した後溶媒を溜去した。赤褐色の反応物を得るがこれを再び 10 ml のアセトンに溶解し、ニトロソメチル尿素 1 g から調製したジアゾメタンのエーテル溶液を加え反応させた。一夜放置後、溶媒を溜去して反応生成物を得るが、さらに今一度上記と同様に処理して得られた反応生成物をメタノールから結晶化すると融点 159~161°C の黄色の粉末状物質を得た。ジメチル硫酸を用いてメチル化した誘導体と混融しても融点降下はなかった。塩化第二鉄反応陽性。

分 析 値

検 体 量 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
4,070	9,546	2,008	64.01	5.52
			+Δ 0.68	-Δ 0.07

ベンゾイル誘導体 [VIII]

[I] の 0.25 g をピリジン 2 ml に溶解し、この溶液にベンゾイルクロリド 2 ml を徐々に加えた。反応は直に起り白色粥状に固化した。これを温浴中で数分間加熱すると暗赤色に溶解した。この反応物を一夜室温で放置した後、3% 硫酸 100 ml 中に注加し攪拌器で激しく攪拌すると橙色の油状物が析出した。攪拌を1時間で止め、油状物を傾瀉により数回水で洗滌した後、無水エタノール中でこの油状物を摩擦すると白色の微粉末状物質を得た。m.p. 142~144°C, 塩化第二鉄反応陰性, 収量 0.27 g

分 析 値

検 体 量 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
6,314	16,560	2,544	71.58	4.51
			-Δ 0.35	+Δ 0.43

ペンタベンゾイルジヒドロケルセチン [XII]

ジヒドロケルセチン (D.H.Q) 0.8 g をピリジン 2 ml に溶解し、ベンゾイルクロリド 2 ml を加えこの溶液を一夜放置後、3% 硫酸中で激しく攪拌して白色の物質を得た。エタノール中で摩擦することにより白色物質を得た。m.p. 187°C, 塩化第二鉄反応陰性, 収量 ca. 1 g

分 析 値

検 体 量 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
2,979	7,947	1,114	72.80	4.19
			-Δ 0.01	+Δ 0.31

トリベンジルフルテニン [IX]

結晶 [I] の 0.35 g を無水アセトン 30 ml に溶解し、この溶液にベンジルクロリド 2 ml、予め灼熱した炭酸カリウム 2.5 g および沃化カリウム 0.5 g を加え還流冷却器を付して温浴上で 8 時間反応させた。溶液は始め淡黄色を呈していたが反応終了時には黄褐色に着色した。溶液から炭酸カリウムおよび沃化カリウムを濾別し溶媒は常圧下で溜去した。褐色樹脂状の反応物をヘキサン 150 ml (50 ml × 3) を用いて過剰のベンジルクロリドを除去した。反応物は 50 ml の温ベンゼンに溶解し、このベンゼン溶液を温浴上で温めながらヘキサン (100 ml) を注加した。ついでヘキサンの沸点でこの混合溶液を 30 分間加熱した。冷却した後、析出した物質を濾別し、ベンゼンから再結晶すると白色の微粉末状物質を得た。m.p. 204~205°C, [I] との混融の結果、196° で融解した。収量 0.15 g

分 析 値

検 体 量 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	F (%)
3,865	10,640	1,965	75.12	5.69
			-Δ 0.86	+Δ 0.32

トリベンジルフルテニンモノメチルエーテル [X]

[IX] の 50 mg を 30 ml の無水アセトンに溶解し、これに沃化メチル 2 ml および炭酸カリウム 1 g を加え還流冷却器を付し温浴上で 8 時間加熱した。反応終了後、炭酸カリウムを濾別し溶媒を溜去して黄緑色の粘稠な反応物を得た。メタノールから再結晶すれば淡黄色物質を得る。m.p. 188°C, 収量 30 mg

メトキシル基

検 体 量 (mg)	AgI (mg)	CH ₃ O (%)
3,314	2,422	9.51
		-Δ 0.78

分 析 値

検 体 量 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
3,854	10,198	1,884	75.61	5.61
			-Δ 0.14	-Δ 0.04

トリベンジルフルテニンモノアセテート [XI]

[IX] の 60 mg をピリジン 1 ml に溶解し無水酢酸 1 ml を加え室温で一晩放置した。反応終了後、混合物を 50 ml の氷水中に注加し析出した白色物質を集め、エタノールから結晶化すると白色の微粉末状物質を得た。m.p. 84~86°C, 収量 50 mg

アセチル基

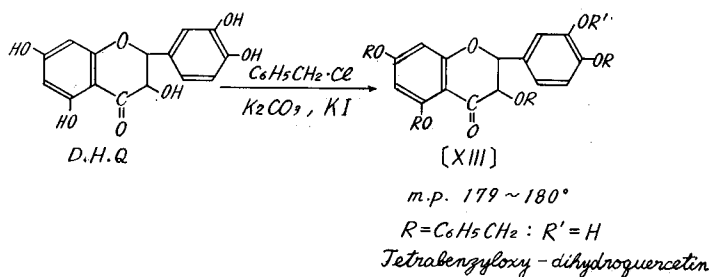
検 体 量 (mg)	N/10 ² NaOH ml	COCH ₃ (%)
3,902	0.59	6.53
		-Δ 0.29

分析値

検体量 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
3,828	10,336	1,984	73.68	5.79
			-Δ 0.61	+Δ 0.39

テトラベンジルジヒドロケルセチン [XIII]

D.H.Q. の 1g をベンジルクロリド 4 ml, 炭酸カリウム 3g, 沃化カリウム 1g と共に 40 ml の無水アセトン中で 8 時間反応させた。反応生成物はトリベンジルフルテニンの場合と同様、ヘキサン-ベンゼンで処理し得られた物質をエタノールから再結晶すると白色粉末状物質としてベンジル誘導体を得た。m.p. 179~180°C, 塩化第二鉄反応陰性, 収量 0.67 g



分析値

検体量 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
3,063	8,737	1,556	77.84	5.69
			-Δ 0.85	+Δ 0.33

4. アルカリとの作用

フルテニンを窒素気流中で水酸化カリウムと共に熔融し、その中性部から絹糸状の光沢を有する針状晶を得た。この結晶は塩化第二鉄による呈色反応は陰性である。またマグネシウムと濃塩酸、亜鉛と濃塩酸による還元反応によっても着色しない。融点は 139~141°C で分析値は C 60.00%, H 5.11% の値を与えた。

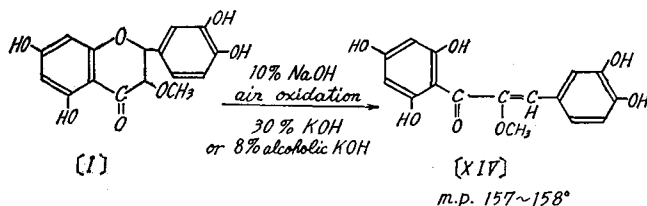
フラバノン類は 10% アルカリ溶液を作用させると黄色に溶解しこれを酸で中和すると原物質を回収することができる⁹⁷⁾。こは 5 位に水酸基が置換しているフラバノンに見られ、同じ条件で 5 位に水酸基が置換していないフラバノン類はオキシカルコンに開環する。この反応は 5 位の水酸基が 4 位のカルボニル基とキレート環を作り、フラバノン環が安定化するためである。

フルテニンを 10% 水酸化ナトリウム溶液に溶解し、50 時間室温で放置させた後、酸性にすると黄緑色の粗塊を生ずる。これをエタノールから結晶化すると僅かに黄色の針状結晶を得る。融点は 203~204°C で原物質と混融しても融点の降下は認められない。塩化第二鉄による呈色反応、マグネシウムと濃塩酸および亜鉛と濃塩酸とによる還元反応共に

フルテニンと同一である。C 60.22%, H 4.99% [C₁₆H₁₄O₇ として C 60.38, H 4.43%] したがって、フルテニンは相当するカルコンに開環し酸により原物質に閉環したと考えられる。

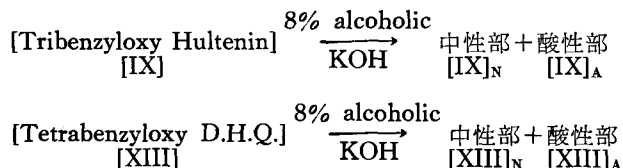
また同じアルカリ溶液を用い空気を2時間送入して反応させ、その後一夜放置し、酸性にすると橙色の物質を得る。エタノールから結晶化すると融点が157~158°Cの淡橙色の物質を得る。塩化第二鉄による呈色反応は緑褐色を呈するが、マグネシウムと濃塩酸との反応は陰性である。C 59.69%, H 4.91% [C₁₆H₁₄O₇ として C 60.38, H 4.43%] すなわちオキシカルコンに異性化したものと考えられる。

同様に30%水酸化カリウムと反応させるとその酸性部から桜紅色をした板状晶を得た。融点は158°Cで塩化第二鉄、マグネシウム-濃塩酸による反応は上記の物質と同じであり、上記物質と混融しても融点の降下はなかった。



カルコンへの異性化はフルテニンを8%アルコール性水酸化カリウムと共に8時間反応させたとき、その酸性部から得ることができる。

フルテニンのベンジル誘導体およびD.H.Q.のベンジル誘導体を各々8%アルコール性水酸化カリウムと8時間反応させ、反応生成物を中性部と酸性部に分別した。両者共に緑黄色の粘稠物として得られる。



各フラクションを60%酢酸および22%イソプロパノールを展開剤として濾紙クロマトグラフ法を行なうと各々次のR_F値を示す。なお、呈色はベンチジン試薬により確認した。

	60% AcOH	22% iso-Propanol
[IX] _N	0.89	0.05
[XIII] _N	0.89	0.05
[IX] _A	0.94	0.01
[XIII] _A	0.94	0.01

この結果、中性部および酸性部は各々同じ構造をもつことがわかる。すなわち、フルテニンの側フェニル基はD.H.Q.の側フェニル基と同じでありカテコール型が推察される。

実験の部

アルカリ熔融

結晶 [I] の 0.5 g を 10 倍量の水酸化カリウムと共に乳鉢ですり潰し、少量の水と共に銅製のルツボに入れ窒素気流中で反応させた。230°C まで 1 時間で上昇せしめさらにその温度で 1 時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却させ 100 ml の水で稀釈し、塩酸酸性後、200 ml のエーテルで抽出した。エーテル溶液は飽和重炭ナトリウム 50 ml で抽出し酸性部を得た。中性部はエーテルを溜去した後、熱水で結晶化を行なうと絹糸状の光沢ある結晶を得た。m. p. 139~141°C, 収量 0.15 g, 塩化第二鉄, Mg+HCl, Zn+HCl 反応共に陰性。

分析値

検体量 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
4,755	10,455	2,170	60.00	5.11

常温におけるアルカリとの作用

[I] の 80 mg を 10% 水酸化ナトリウム 2 ml に溶解し、この黄緑色の溶液を 50 時間室温で放置した。反応終了後、濃塩酸で酸性にすると汚黄緑色の物質が析出した。エタノールから結晶化を行なうと、融点 203~204°C の淡黄色の結晶を得た。塩化第二鉄, Mg+HCl, Zn+HCl の各反応は原物質 [I] と同様である。また四塩化炭素：酢酸=2:1 の溶媒による濾紙クロマトグラフに際し [I] と同様の R_f 値 0.58 を与えた。収量 45 mg

分析値

検体量 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
3,210	7,084	1,413	60.22	4.99
			-Δ 0.16	+Δ 0.56

アルカリ溶液中での空気酸化

[I] の 0.18 g を 10% 水酸化ナトリウム溶液 3 ml に溶解し、空気を溶液中に 2 時間送入した後、一夜放置した。反応終了後、濃塩酸で酸性にすると汚黄褐色の粗塊が析出し、これをエタノールから結晶化すれば橙色の物質を得る。融点は 157~158°C で塩化第二鉄による反応は緑褐色を呈し、Mg+HCl による反応は陰性である。

分析値

検体量 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
3,945	8,629	1,733	56.98	4.91
			-Δ 0.68	+Δ 0.48

30% アルカリ溶液との作用

[I] 0.1 g を 30% 水酸化カリウム 10 ml に溶解し、この黄褐色の溶液を始め油浴中で

120°で2時間反応させた。溶液は暗赤褐色に変化した。その後、直火で10分間加熱し、冷却後、20 mlの水を加え塩酸酸性としエーテル150 ml (50 ml×3)で抽出し、エーテル溶液を飽和重炭酸ナトリウムを用いて酸性部を抽出した。酸性部を60%エタノールから結晶化すると稍桜紅色を帯びた板状晶を得た。m.p. 158°C, 塩化第二鉄反応陽性, Mg+HCl 反応陰性, 上記生成物と混融しても降下しない。

分 析 値

検 体 量 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
6,614	14,562	2,836	60.07	4.79
			-Δ 0.31	+Δ 0.36

アルコール性アルカリとの反応

フルテニン0.2 gを8%エタノール性水酸化カリウム溶液50 mlに溶解すると黄橙色の溶液を与える。還流冷却器を付し温浴上で8時間反応させた。反応終了時、溶液は赤褐色を呈していた。エタノールを減圧下で溜去し暗赤色の反応物を得、これに50 mlの水を加え不溶物を濾別した。濾別した液は濃塩酸で酸性とし、これをエーテル200 ml (50 ml×4)で抽出した。エーテル溶液は5%重炭酸ナトリウム150 ml (50 ml×3)で酸性部を分別した。エーテル溶液を少量の水で洗滌し無水硫酸ナトリウムで脱水した後、溶媒を溜去し中性部を得た。中性部は黄緑色の油状物質であるが結晶化できなかつた。

酸性部は塩酸酸性とした後、200 mlのエーテルで抽出し、少量の水で洗滌した後、無水硫酸ナトリウムで脱水し、溶媒を溜去し酸性部を得た。エタノールから結晶化すると淡橙色の物質を得た。m.p. 158°C, 塩化第二鉄反応陽性, Mg+HCl 反応陰性。

上記同融点のものと混融しても融点の降下は認められない。

分 析 値

検 体 量 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
6,802	14,854	2,978	59.58	4.89
			-Δ 0.80	+Δ 0.46

フルテニンおよびD.H.Q.のベンジル誘導体各20 mgを上記と同様エタノール性水酸化カリウムと反応させ各々中性部および酸性部を得たが共に緑黄色の粘稠物である。

濾紙クロマトグラフを応用することによって各中性部[[IX]_Nと[XIII]_N]ならびに酸性部[[IX]_Aと[XIII]_A]は各々同じR_f値を与え、同一の構造をもつことを確認し得た。

5. 酸 と の 作 用

フラバノン類は酸またはアルカリによってオキシカルコンに異性化することが知られている^{18,135)}。一方、3-オキシフラバノン類は酸性において比較的安定であるが、空気酸化によりフラボノールに酸化される^{24,102)}。

フルテニンを2N硫酸に浮遊せしめ空気を通じながら30時間温浴上で反応させると

淡赤褐色の物質と樹脂状物質を得る。淡赤褐色の物質をエタノールから結晶化すると僅かに赤味を帯びた針状晶を得る。この生成物の融点は $207\sim 208^{\circ}\text{C}$ で原物質と混融しても融点の降下は認められない。

樹脂状物質からは融点 $147\sim 149^{\circ}\text{C}$ の着色物質を得たがアルカリとの反応で生成した物質と混融してもその融点の降下は認められない。

したがって酸による空気酸化に際して、2 および 3 位の炭素原子にある水素原子の脱水素が行なわれずカルコンに開裂したと考えられる。

実験の部

[I] の 0.5 g を 2 N 硫酸 100 ml に浮遊せしめ、空気導入管の先端が液面上に接するよう装置し、空気を送入しながら温浴上で加温した。5 時間後、溶液は僅かに黄褐色に着色し始めたが結晶には変化は認められなかった。10 時間後、結晶が僅かに赤変し溶液の色も著しく濃くなった。20 時間後、結晶の一部が溶解したが大部分の結晶は赤橙色に着色したままである。27 時間後、物質は全く褐色に着色し溶液も濃赤褐色を呈した。空気の送入を 30 時間で止め冷却後、溶解しない物質を濾別した。エタノールから再結晶すれば僅かに赤味を帯びた針状晶を得る。融点は $207\sim 208^{\circ}\text{C}$ でフルテニンと混融しても融点の降下はなかった。塩化第二鉄反応は原物質と同様である。収量 0.25 g

不溶物を濾別した母液を 200 ml ($50\text{ ml}\times 4$) のエーテルで抽出し脱水後、溶媒を溜去すれば樹脂状物質を得る。脱色炭を用いて繰返しエタノールより再結晶すれば光沢ある褐色の結晶を得た。融点は $147\sim 149^{\circ}\text{C}$ でフルテニンのアルカリ分解物と混融しても融点の降下はなかった。塩化第二鉄反応緑褐色、 $\text{Mg}+\text{HCl}$ 反応陰性、収量 0.1 g

6. 吸収スペクトル

i. 紫外線吸収スペクトル

フラボノイド化合物の構造を決定する上に重要な手段として紫外線吸収スペクトルの研究がある。紫外部の波長領域に現われる吸収は電子吸収スペクトルといわれ、電子の励起によって起るので、励起されやすい電子をもった分子、すなわち不飽和結合かまたは lone pair をもった分子に多くみられる吸収であり、主として不飽和結合のグループの分析に用いられる^{15,31)}。

フラボンおよびフラボノールは一般に $250\text{ m}\mu$ 、 $350\text{ m}\mu$ 附近に吸収の極大値をもっている。中性溶媒 (例えばエタノール) での吸収スペクトルの極大値はアルカリ溶媒中においては長波長領域に移動する。これは置換されている水酸基がアルカリ溶液中でイオン化し、深色団の効果を現わし、吸収スペクトルの極大値を可視部の方へ移動せしめる。

例えば 7 位に水酸基をもつフラボノールは短波長領域の吸収スペクトルが長波長側へ

8~19 m μ 移行する⁵⁰⁾。隣接する2個の水酸基を有するフラボン類はホウ酸一酢酸ナトリウム中で長波長部の吸収スペクトルが18 m μ 可視部の方へ移動する⁴⁹⁾。また、3位と4'位に水酸基が置換されていないフラボン類はナトリウムエチレート中で長波長の吸収スペクトルの極大値が可視部の方へ40 m μ 移行し、一方、これらの位置に水酸基が置換されているものはホウ酸一酢酸ナトリウム中で試料が分解し、長波長領域の吸収スペクトルの極大値が消失することを認めている⁵⁰⁾。

しかしながら、フラバノン類の特徴ある吸収スペクトルの極大値は290 m μ 附近に存在し、2-アシルグループに置換されている水酸基がフラバノンの吸収スペクトルの位置にフラボン、フラボノール類に見られるような極大値の変化を期待することは難しいと考えられる。したがって、フラバノンの比較研究のためには既知フラバノンの中性溶媒およびアルカリ溶媒中における吸収スペクトルの位置を検討し比較する必要がある。

一例としてジヒドロケルセチンの中性溶媒(エタノール)中における吸収スペクトルの極大値は291 m μ に現われているが、水酸化カリウムを加えたアルカリ溶媒中では吸収スペクトルの極大値の位置は長波長領域へ38 m μ 移動している。また、塩化アルミニウムを加えた溶媒中では可視部の方へ23 m μ 移動する⁴³⁾。

Table 7. Ultra-violet Absorption Maxima of Hultenin (m μ)

	λ_{max} (m μ)	$\Delta\lambda$ (m μ)
Abs. Ethanol	221 (4.50)	
	291 (4.30)	
	353 (3.28)	
Sodium acetate	249 (3.15)	
	298 (3.53)	
	326.5 (4.41)	+35.5 ¹⁾
	375 (4.18)	+18 ²⁾
Sodium ethylate	248.5 (3.14)	
	330 (4.13)	+39 ¹⁾
	372 (4.20)	+19 ²⁾
Aluminum chloride	296.5 (4.20)	+5.5 ¹⁾
	345 (3.20)	
	358 (3.17)	+5 ²⁾
Boric acid-sodium acetate	291.5 (4.39)	+0.5 ¹⁾
	368 ^{a)} (3.17)	+13 ²⁾

() : log e

2) : $\lambda_{max} - \lambda_{353}$ (EtOH)

1) : $\lambda_{max} - \lambda_{291}$ (EtOH)

a) : Inflection

Table 8. Ultra-violet Absorption Maxima of Hultenin, Dihydroquercetin, Extracts [A] and Extracts [B] (m μ)

	Abs. Ethanol	Sodium acetate		Sodium ethylate		Aluminium chloride		Boric acid-sodium acetate	
	λ_{\max}	λ_{\max}	$\Delta\lambda_1$	λ_{\max}	$\Delta\lambda_2$	λ_{\max}	$\Delta\lambda_3$	λ_{\max}	$\Delta\lambda_4$
Hultenin	221 (4.50)	249 (3.15)		248.5 (3.14)		296.5 (4.20)	+ 5.5	291.5 (4.39)	+ 0.5
	291 (4.30)	298 (3.53) 326.5 (4.14)	+35.5	330 (4.13)	+39				
Dihydroquercetin	228.2 (4.14)	296.5 (3.83)	+ 7.5	245 (3.83)	+16.8	297 (4.13)	+ 8	291.5 (3.27)	+ 2.5
	289 (4.12)	327 (4.13)	+38	325 (4.15)	+36				
Extracts [A]	220.5 (4.12)	295.5 (3.62)	+ 4.5	248 (4.14)	+27.5	225.5 (4.18)		293.5 (4.13)	+ 2.5
	291 (3.76)	327 (3.95)	+36	326 (4.17)	+35	301 (4.13)	+10		
Extracts [B]	222 (4.21)	295 (4.13)	+ 3.4	247 (4.18)	+25	295.5 (4.18)	+ 3.9	292 (4.14)	+ 0.4
	291.6 (4.15)	328 (4.14)	+37.4	325 (4.28)	+33.4				

(): log ϵ $\Delta\lambda_1$: $\lambda_{\max}(\text{AcONa}) - \lambda_{\max}(\text{EtOH})$ $\Delta\lambda_2$: $\lambda_{\max}(\text{EtONa}) - \lambda_{\max}(\text{EtOH})$ $\Delta\lambda_3$: $\lambda_{\max}(\text{AlCl}_3) - \lambda_{\max}(\text{EtOH})$ $\Delta\lambda_4$: $\lambda_{\max}(\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{AcONa}) - \lambda_{\max}(\text{EtOH})$

Table 9. Ultra-violet Absorption Maxima of Hultenin Derivatives. (m μ)

	Abs. Ethanol		Sodium-acetate		Sodium-ethylate		Aluminium chloride		Boric acid-sodium acetate	
	λ_{\max}	$\Delta\lambda_1$	λ_{\max}	$\Delta\lambda_2$	λ_{\max}	$\Delta\lambda_3$	λ_{\max}	$\Delta\lambda_4$	λ_{\max}	$\Delta\lambda_5$
Hultenin	221		249		248.5		296.5	+ 5.5	291.5	+ 0.5
	291		298 326.5	+35.5	330	+39				
Hultenin dimethylether	289.1 (4.13)	- 1.9	290.5 (4.13)	- 0.5	288.5 (4.16)	- 2.5	292 (4.14)	+ 1	290 (4.28)	- 1
Hultenin trimethylether	289 (4.20)	- 2	289 (4.15)	- 2	287.5 (4.15)	- 3.5	289 (4.18)	- 2	287.5 (4.25)	- 3.5
Hultenin tribenzylether	281.5 (4.13)	- 9.5	280.5 (4.14)	-10.5	280 (3.91)	-11	281 (4.13)	-10	281.7 (3.65)	- 9.3

(): log ϵ $\Delta\lambda_1$: $\lambda_{\max}(\text{EtOH}) - \lambda_{\text{Hultenin}}(\text{EtOH})$ $\Delta\lambda_2$: $\lambda_{\max}(\text{AcONa}) - \lambda_{\text{Hultenin}}(\text{EtOH})$ $\Delta\lambda_3$: $\lambda_{\max}(\text{EtONa}) - \lambda_{\text{Hultenin}}(\text{EtOH})$ $\Delta\lambda_4$: $\lambda_{\max}(\text{AlCl}_3) - \lambda_{\text{Hultenin}}(\text{EtOH})$ $\Delta\lambda_5$: $\lambda_{\max}(\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{AcONa}) - \lambda_{\text{Hultenin}}(\text{EtOH})$

第7表はフルテニンの、第8表はエゾノヤマネコヤナギ心材成分 [A], [B] およびカラマツ *Larix leptolepis* GORD から得たジヒドロケルセチの中性溶媒およびその他の溶媒中での吸収スペクトルの位置を示す。また、第9表はフルテニン誘導体の吸収スペクトルの位置を示す。

フルテニンは中性溶媒—エタノール—中で $291\text{ m}\mu$ に特徴ある吸収スペクトルの極大値を示し、また $353\text{ m}\mu$ にも極大値と思われる吸収を示す。酢酸ナトリウムを加えたアルカリ溶液中ではこれらのスペクトルの位置は各々 $326.5\text{ m}\mu$ および $375\text{ m}\mu$ に現われ、それぞれ $35.5\text{ m}\mu$ および $18\text{ m}\mu$ 長波長領域に移行する。また、ナトリウムエチラート中では $330\text{ m}\mu$, $372\text{ m}\mu$ 現われ各々 $39\text{ m}\mu$, $19\text{ m}\mu$ 可視部の方へ移動する。

塩化アルミニウムを加えた溶媒中での吸収スペクトルは $296.5\text{ m}\mu$, $358\text{ m}\mu$ に極大値を持ち、各々 $5.5\text{ m}\mu$, $3\text{ m}\mu$ 長波長側に移動している。さらにホウ酸—酢酸ナトリウム中では $291.5\text{ m}\mu$ にその極大値が現われ、僅か $0.5\text{ m}\mu$ 可視部へ移動している。

一方、ジヒドロケルセチンの短波長領域中での吸収はエタノール中では $289\text{ m}\mu$ にあり、酢酸ナトリウム中では $327\text{ m}\mu$ に現われ $38\text{ m}\mu$ 長波長側に移動する。ナトリウムエチラート中では $325\text{ m}\mu$, 塩化アルミニウムを加えた溶媒中では $297\text{ m}\mu$ に現われ、各々 $36\text{ m}\mu$ および $8\text{ m}\mu$ 可視部の方へ移動している。

また、ホウ酸—酢酸ナトリウム溶液中では $291.5\text{ m}\mu$ に極大値をもち、 $2.5\text{ m}\mu$ の移動を示す。

一般にフラバノン類の側フェニル基に置換されている水酸基による影響が少ないといわれているけれども、フルテニンおよびジヒドロケルセチンの吸収スペクトルは同様な深色効果を示している。

フルテニンのメチル誘導体およびベンチル誘導体の中性およびアルカリ溶媒中における吸収スペクトルを比較すると、アルカリ溶媒中における吸収スペクトルは中性溶媒中におけるものと殆んど同じ位置に現われ変化していないことを示す。

ii. 赤外線吸収スペクトル

赤外線吸収スペクトルは電子の励起状態を対象にしたものであるが、赤外線吸収スペクトルは分子の励起状態を対象にしたものである。分子が光エネルギーを吸収したときの振動状態には原子間の結合の伸縮振動と、結合と直角の方向に振動する変角振動とがあるが、伸縮振動は化合物の他の部分に起因する振動に比較的影響されないで一定の波長領域に現われる⁹⁵⁾。近年フラボノイド化合物の研究分野にも赤外線吸収スペクトルが応用されている^{11, 19, 40, 44, 93, 118)}。

フラボン類の $\nu_{C=O}$ は 1649 cm^{-1} (四塩化炭素溶液) にあり、7位がメトキシル基で置換されているものは $\nu_{C=O}$ を $7\sim 17\text{ cm}^{-1}$ 長波長領域に移動させ、また3位に水酸基をもつ

フラボノール類の場合は $\nu_{C=O}$ を約 30 cm^{-1} 長波長領域に移動させる。しかしながら、5位に水酸基が置換されているものは $-10 \sim +19 \text{ cm}^{-1}$ の変化を与えて一定しない。また、側フェニル基に置換されている3', 4'-位のメトキシル基は $\nu_{C=O}$ の位基に影響を与えない¹¹⁸⁾。さらに Nujol mull においては5位および3位の水酸基もまた、 $\nu_{C=O}$ に影響しないといわれている^{40, 41)}。

一方、フラバノン類の $\nu_{C=O}$ は 1680 cm^{-1} (Nujol)⁴⁰⁾, 1695 cm^{-1} (四塩化炭素) の位置にあるが、7位のメトキシル基は $\nu_{C=O}$ を約 10 cm^{-1} , 5位の水酸基は $\nu_{C=O}$ を約 40 cm^{-1} 長波長側に移行させる¹¹⁸⁾。このことはフラボン類、フラボノール類の5位の水酸基が殆んど $\nu_{C=O}$ に影響を与えないことと対照的である。

第10表はフルテニン、ジヒドロケルセチン、抽出成分[A]および[B]の赤外線吸収スペクトルを示す。

Table 10. Infra-red Absorption Spectra of Hultenin, Dihydroquercetin, Extracts [A] and Extracts [B] (Nujol)

	Frequency = cm^{-1}	
	$\nu_{C=O}$	ν_{O-H}
Hultenin	1638 (6.10)	3135 (3.17)
	1651 (6.19)	3516 (2.84)
Dihydroquercetin	1643 (6.09)	3251 (3.08)
	1603 (6.24)	
Extracts [A]	1653 (6.05)	3310 (3.02)
	1613 (6.02)	3210 (3.11)
Extracts [B]	1638 (6.10)	3086 (3.24)
	1618 (6.18)	3461 (2.89)

(): wave length μ

フルテニンを Nujol (流動パラフィン) 中で測定すると、 $\nu_{C=O}$ の吸収の位置は 1638 cm^{-1} (6.10μ) に現われフラバノンを Nujol で測定したときの吸収の位置 $\nu_{C=O}$ 1680 cm^{-1} から 42 cm^{-1} 長波長領域に移動している。また、カルボニル基の吸収帯の 1615 cm^{-1} (6.19μ) の位置にも吸収が現われるが、この位置はフェニル基の吸収とも関係がある。 ν_{O-H} は 3516 cm^{-1} (2.84μ) に現われ、特にこの吸収はシャープである。また、 3151 cm^{-1} に弱い吸収と思われる部分が存在する。

ジヒドロケルセチンの $\nu_{C=O}$ は 1643 cm^{-1} (6.09μ) に現われフラバノンの $\nu_{C=O}$ より 37 cm^{-1} 長波長側に移動している。 ν_{O-H} は 3251 cm^{-1} 附近に現われかなり幅をもった吸収がでている。

抽出成分 [A] および [B] の $\nu_{C=O}$ は各々 1653 cm^{-1} および 1638 cm^{-1} に現われ、各々 27 cm^{-1} および 42 cm^{-1} フラバノンより長波長側へ移動している。また、 ν_{O-H} の吸収は抽出成分 [A] は 3310 cm^{-1} および 3210 cm^{-1} の位置に、抽出成分 [B] は 3461 cm^{-1} および 3086 cm^{-1} にある。したがって、フルテニンと抽出成分 [B]、ジヒドロケルセチンと抽出成分 [A] の各 $\nu_{C=O}$ および ν_{O-H} の位置からその類似性が推察される。

実験の部

無水エタノール中での吸収スペクトル

フルテニン [I] 0.636 mg, フルテニンジメチルエーテル [V] 1.034 mg, フルテニントリメチルエーテル [VII] 0.714 mg, フルテニンペンチルエーテル [IX] 0.740 mg, 抽出成分 [A] 0.524 mg, 抽出成分 [B] 0.546 mg, ジヒドロケルセチン 0.758 mg を無水エタノールに溶解し 25 ml の溶液とした。この溶液を stock solution として用いた。この 2 ml をとり、これに無水エタノールを加え 10 ml のエタノール溶液を調製して測定した。(各溶液の濃度は ca. $1/10^5 \sim 2/10^5$ mol である)

エタノール性酢酸ナトリウム中での吸収スペクトル

無水エタノール中で吸収を測定した後、無水の熔融した酢酸ナトリウムの過剰を加え、また同様に blank cell にも加え 5 分間静置後、吸収スペクトルを測定した。

0.002 M ナトリウムエチラート中での吸収スペクトル

各試料の stock solution 2 ml に対し、0.01 M ナトリウムエチラート溶液 2 ml を加え、この混合溶液を無水エタノールで 10 ml に希釈し 5 分後に測定した。

エタノール性塩化アルミニウム中での吸収スペクトル

各試料の測定溶液を測定セルに入れ、これに 10% 塩化アルミニウム水溶液の 4 滴を加えた後測定した。

エタノール性ホウ酸一酢酸ナトリウム中での吸収スペクトル

各試料の stock solution 2 ml に対し、ホウ酸で飽和した無水エタノール溶液の 2 ml を加え、この混合溶液を無水エタノールで 10 ml に希釈した。これに無水酢酸ナトリウムの過剰を加え、振盪し 10 分間静置した後、測定した。

これらの吸収スペクトルは BECKMAN Model D.K.-2, Ratio Recording Spectrophotometer で測定し、結果を第 7, 8 および 9 表に示す。

抽出成分 [A] および [B]

エゾヤマネコヤナギ心材エタノール抽出物を熱水で処理すれば可溶部から淡橙色針状晶を得た。このものを熱水から繰返し再結晶をすれば融点 226°C の殆んど無色の結晶 [A] を得る。

熱水溶部を60%エタノールから1回再結晶を行なうと融点212~215°Cの白色物質[B]を得る。

ジヒドロケルセチン

カラマツ心材のエタノール抽出物中から得たものを用いた。

赤外線吸収スペクトル

各試料の少量にNujol 1滴を加え乳鉢ですり潰しペースト状にして測定した。

これらの吸収スペクトルは Spectrophotometer Infrared, Recording, Type AR-275 II S. (Shimazu) で測定した。

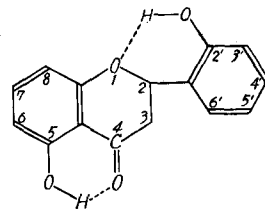
考 察

フルテニンの一般的性質からポリオキシフラバノン類に属する構造が考えられる。塩化第二鉄溶液による着色反応は5位に水酸基の存在を示す。また、しばしば3-オキシフラバノンに特性とされている¹⁰²⁾ 亜鉛と濃塩酸による呈色反応では深色を与えないので3位に水酸基のないフラバノン型か、もしくは3位の水酸基がアルキル化されているか、グリコシド化しているかのいずれかに属する。しかしながら酸で処理した後の溶液から還元精が検出されないので配糖体の構造はもっていない。

中性の酢酸鉛による沈殿の生成はオルト位に置換されている水酸基と選択的反応によることから、その存在が確められる。

フラバノン類は2位の不整炭素原子に基づく光学活性体が存在する^{4,5,27,29)}。フルテニンは $[\alpha]_D^{20} = +6.69^\circ$ の値を有している。

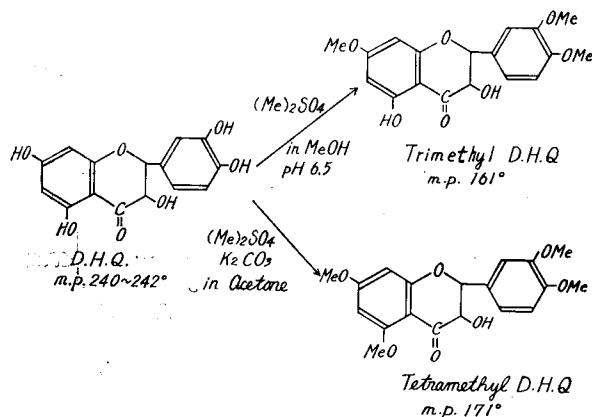
フルテニンをピリジンと無水酢酸とで3時間反応させて調製した反応生成物は塩化第二鉄溶液による呈色反応は陽性である。このことは5位の水酸基が4位のカルボニル基とキレート環を形成しているため5位の水酸基がアセチル化され難い。したがって、上記において生成されたアセチル誘導体は5位の水酸基がアセチル化されていないことを示すものである。しかしながら、室温で一夜反応させると完全にアセチル化されテトラアセチルフルテニンを生成するので4個の水酸基置換分が構造中に存在する。



このキレート構造については、メチル化の際にも同様な結果を生ずる。5位の水酸基がメチル化されていない誘導体のメトキシル基は原物質中のメトキシル基と共にテトラメトキシルの値を示すので5位の水酸基を除いた3個の水酸基がメチル化されている。水酸基の数についてはアセチル誘導体より考えられる数と一致する。メチル化に際して、条件の違いにより種々のメチル誘導体を与える。ジアゾメタンを用いて1回のメチル化ではモ

ノメチルフルテニン [IV] を与え、このものをアセチル化すれば [IV] のトリアセテート [VI] を生ずる。ジアゾメタンで繰返しメチル化を行なう各々ジメチルフルテニン [V] およびトリメチルフルテニン [VII] を与える。また、沃化メチルを用いてのメチル化ではジメチルフルテニン [V] を生じる。

ジヒドロケルセチン (D.H.Q.) をジメチル硫酸 (メタノール中) を用い、pH 6.5 以下で氷冷下中でメチル化すれば 3, 5 位の水酸基がメチル化されず 7, 3', 4'-トリメチルジヒドロケルセチンが生成される。また、アセトン中、ジメチル硫酸-炭酸カリウムでメチル化するとフェノール性的水酸基はメチル化されるが 3 位のアルコール性的水酸基はメチル化されない⁴¹⁾。



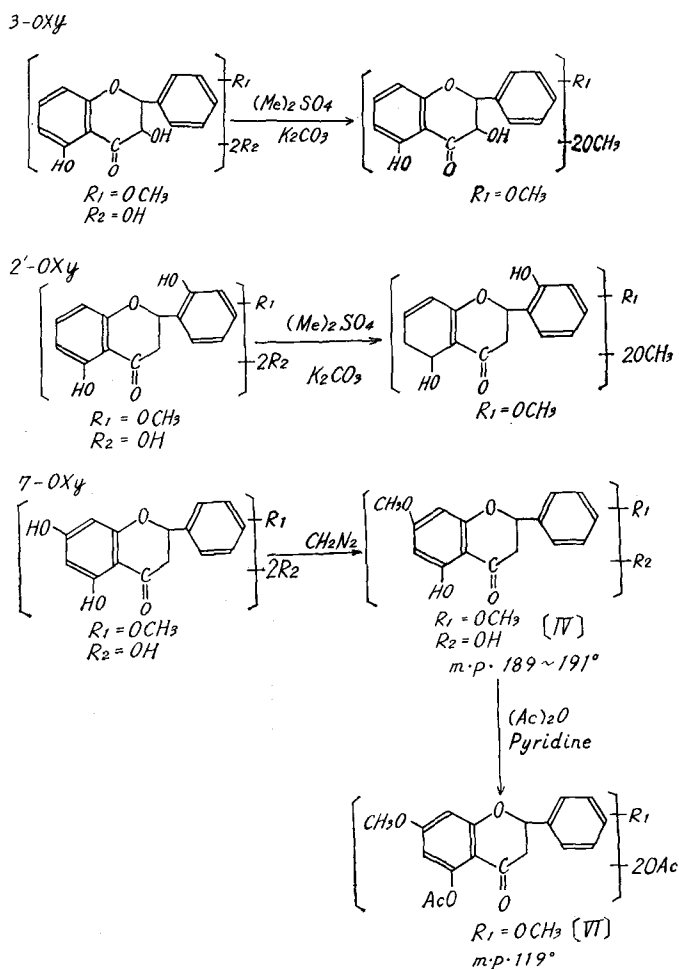
フルテニンをアセトン中、ジメチル硫酸-炭酸カリウムでメチル化すると反応生成物 [VII] は塩化第二鉄による呈色反応は陽性であり、5 位の水酸基がメチル化されていないことを示す。もし、フルテニンの構造中、3 位が遊離の水酸基によって置換されているものとすれば D.H.Q. の場合と同様、3 位の水酸基はメチル化されない筈である。したがって、メトキシル基は 3 CH₃O の値を与えるべきであるが、しかし、フルテニンのメチル誘導体 [VII] のメトキシル基は 4 CH₃O の値を与えた。したがって、3-オキシフラバノン型の構造をもつものであるならば原物質は元来、3 位の水酸基がメチル化されていなければならない。

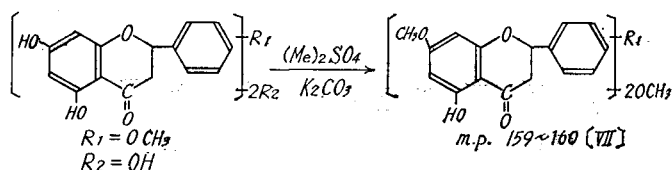
一般にメチル化され易い水酸基置換分は 7>4'>3'>3 位の順で、これは置換水酸基の酸性の強さの順であり¹²²⁾、5 位の水酸基はキレート環を形成するためにメチル化され難い^{125, 126, 127, 128)}。また、側フェニール基の 2' 位の水酸基は 1 位の酸素原子との水素結合により 5 位よりもさらにメチル化され難い¹¹⁷⁾。

フルテニンの側フェニール基の 2' 位に水酸基が存在するとすれば、前記メチル誘導体と同様な考察がなされる筈である。すなわち、アセトン中、ジメチル硫酸でのメチル化に際し、5 位および 2' 位はメチル化されず 3 CH₃O の値を得る筈であるが、メトキシル基は

4 CH_3O と定量される。また、塩化第二鉄と2'位の呈色は5位のそれより明確でない。以上のことから2'位の水酸基の存在は考えられない。8位に置換されている水酸基をアルキル化することは5位および2'位の場合と同様に困難である。温和な条件でフルテニンモノメチルエーテルを得ることができるので、水酸基置換分中、容易にアルキル化されるのは7位であり、このメチル誘導体 [IV] は7位に水酸基の存在を示唆する。

天然のフラボノイド化合物の側フェニル基に置換されている水酸基の位置は3', 4'位のカテコール型もしくは3', 4', 5'位のピロガロール型をとる場合が多い。安息香酸の水酸基置換体と塩化第二鉄による呈色反応は2, 3位, 3, 5位, 2, 4, 6位, 2, 4, 5位は陰性, 3, 4位に緑色, 2, 4位は暗赤色, 2, 6位は青紫色, 2, 5位は深青色, 3, 4, 5位は青黒色, 2, 3, 4位は紫色を呈する。これら側フェニル基の置換分による呈色反応がそのままの形でフラボノイド化合物の呈色を左右することは稀であるが、フルテニンの塩化第二鉄による





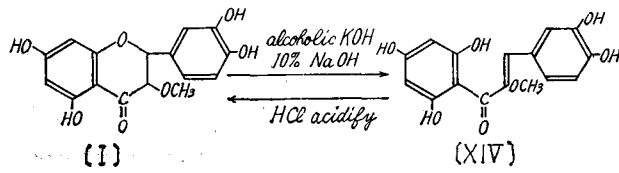
呈色に近い色を示すのは 2, 3, 4 位の水酸基置換体である。しかしながらメチル誘導体の生成から考察すれば 2' 位には水酸基が置換されておらず、また、中性の酢酸鉛の選択的反応とから考えて、カテコール型、すなわち 3', 4' 位に置換されると考えられる。

JURD はフラボノイド化合物の部分的アルキル置換体を調製するに当り次のことを明らかにしている。5-オキシ-3, 7, 3', 4'-テトラアセチルケルセチンをアセトン中でベンジルクロリドと反応させ、5-ベンジル誘導体を得ようとした際、5-ベンジル誘導体は生成されず 7-ベンジル-3, 5, 3', 4'-テトラアセチル置換体を得られた。さらにアセチル基はベンジル基によって 7>4'>3>5>3' の順に置換していくことを認めている^{54,55)}。

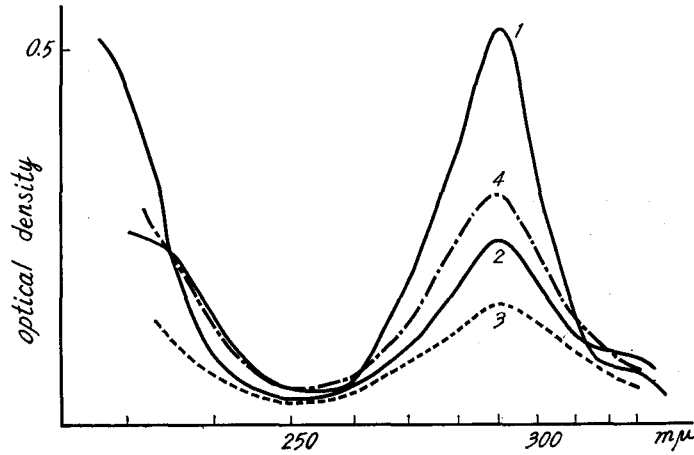
フルテニンおよびジヒドロケルセチンをアセトン中でベンジルクロリド、炭酸カリウムおよび沃化カリウムと共に反応させると各々トリベチルフルテニンおよびテトラベンジルジヒドロケルセチンを得、塩化第二鉄との呈色反応は共に陰性である。したがって、上記 JURD の研究と比較してベンジル化された水酸基はフルテニンの場合、5, 7, 4' 位、ジヒドロケルセチンの場合、3, 5, 7, 4' 位と考えられ、共に 3' 位が置換されていないものと推察される。

フラバノン類を 10% アルカリ溶液で処理すると相当するオキシカルコンに異性化する¹¹²⁾。また、5 位の水酸基が他のグループで置換されていないフラバノン類をアルカリ溶液で処理した後、塩酸酸性にすると原物質を回収する⁹⁷⁾。これは 5 位の水酸基とカルボニル基とがキレート環を形成してフラバン環が安定化されているためと考えられる。一般にフラバノン類は酸に対してはかなりの安定性を示す。3-オキシフラバノン類は酸と共に空気酸化すれば相当するフラボノールに変化する^{24,101)}。一方、5 位の水酸基がメチル基のごときアルキル基で置換されている 3-オキシフラバノンは 10% アルカリ溶液で処理した後、酸性にすると原物質に戻らず 2-ベンチル-2-オキシマラノン型に転位する^{20,84)}。

フルテニンを 10% 水酸化ナトリウム溶液で室温において処理した後、酸性にすると原物質を回収することができる。また、2N 硫酸と空気酸化をしても大部分が原の形で回収される。アルコール性水酸化カリウムまたは空気を送入しながら 10% 水酸化ナトリウムと反応させると融点 157~158° の淡赤色の物質を得る。塩化第二鉄により緑褐色を呈するが、マグネシウムと濃塩酸による還元反応は陰性である。このことより 2'-オキシカルコンに開環したものと推察できる。

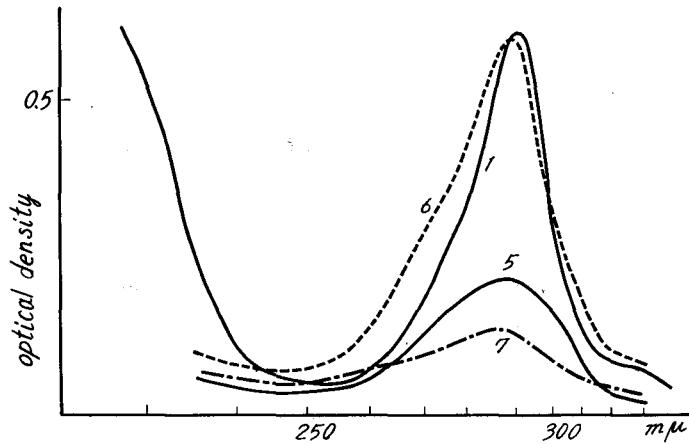


フルテニンおよびその誘導体，抽出成分 [A] および [B]，ジヒドロケルセチンの紫外線吸収スペクトルは第7, 8, 9表に示す通りであり，その吸収図は第3～第12図に示す。第11表には筆者と HERGERT との結果を載せてある。



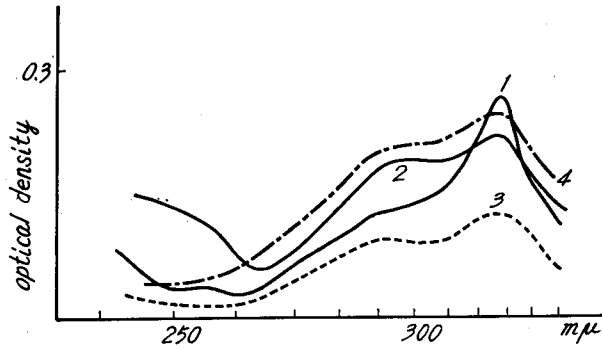
1: Hultenin; 2: D.H.Q; 3: Extracts [A]; 4: Extracts [B]

Fig. 3. Ultra-violet absorption spectra in abs. EtOH.



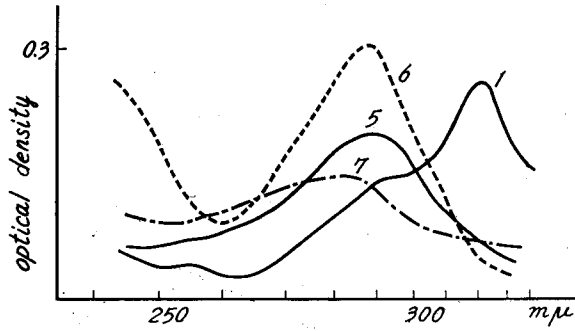
1: Hultenin; 5: Dimthyl Hultenin; 6: Trimethyl Hultenin;
7: Tribenzyl Hultenin

Fig. 4. Ultra-violet absorption spectra of the Hultenin derivatives in abs. EtOH.



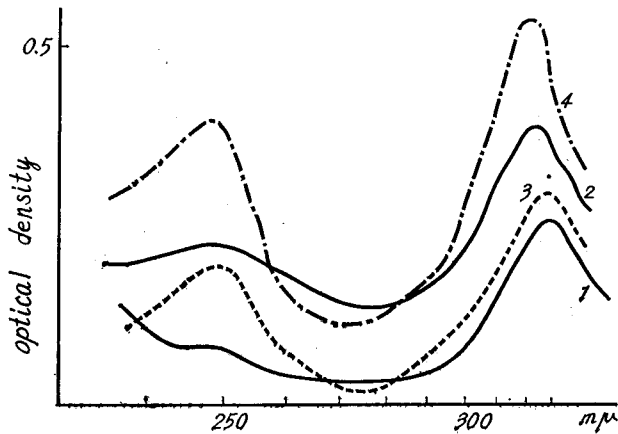
1: Hultenin; 2: D.H.Q.; 3: Extracts [A]; 4: Extracts [B]

Fig. 5. Ultra-violet absorption spectra in sodium acetate.



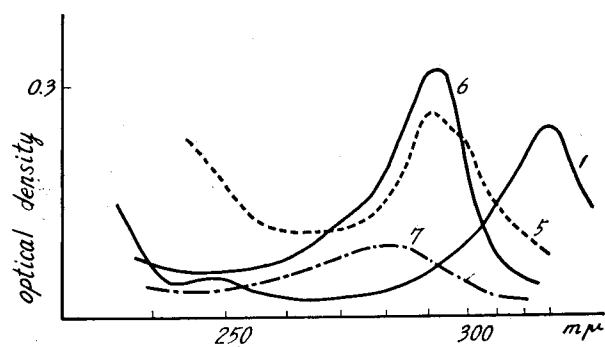
1: Hultenin; 5: Dimethyl Hultenin; 6: Trimethyl Hultenin;
7: Tribenzyl Hultenin

Fig. 6. Ultra-violet absorption spectra of Hultenin derivatives in sodium acetate.



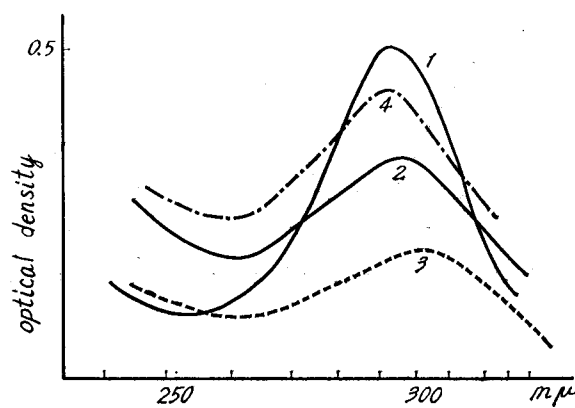
1: Hultenin; 2: D.H.Q.; 3: Extracts [A]; 4: Extracts [B]

Fig. 7. Ultra-violet absorption spectra in sodium ethylate.



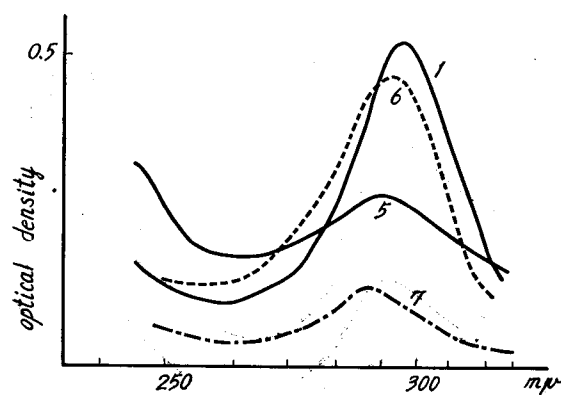
1: Hultenin; 5: Dimethyl Hultenin; 6: Trimethyl Hultenin;
7: Tribenzyl Hultenin

Fig. 8. Ultra-violet absorption spectra of the Hultenin derivatives in sodium ethylate.



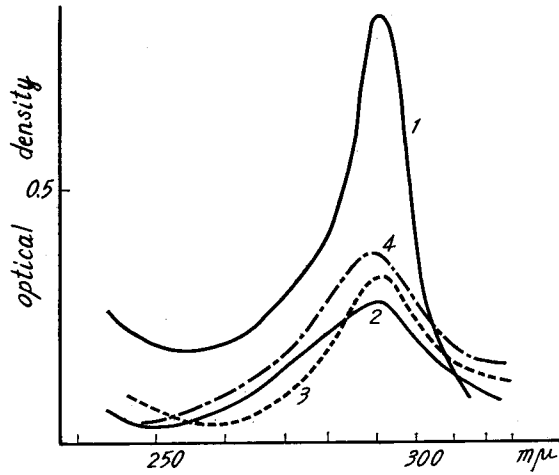
1: Hultenin; 2: D.H.Q.; 3: Extracts [A]; 4: Extracts [B]

Fig. 9. Ultra-violet absorption spectra in aluminium chloride.



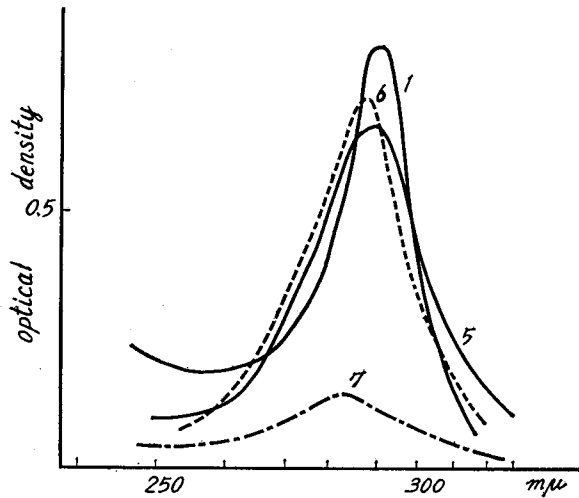
1: Hultenin; 5: Dimethyl Hultenin; 6: Trimethyl Hultenin;
7: Tribenzyl Hultenin

Fig. 10. Ultra-violet absorption spectra of the Hultenin derivatives in aluminium chloride.



1: Hultenin; 2: D.H.Q.; 3: Extracts [A]; 4: Extracts [B]

Fig. 11. Ultra-violet absorption spectra in boric acid-sodium acetate.



1: Hultenin; 5: Dimethyl Hultenin; 6: Trimethyl Hultenin;
7: Tribenzyl Hultenin

Fig. 12. Ultra-violet absorption spectra of the Hultenin derivatives in boric acid-sodium acetate.

フルテニンの中性溶媒 (エタノール) 中での吸収はフラバノン型の特徴を示している。熔融した酢酸ナトリウムを加えた溶液中での吸収は長波長領域へ約 $36\text{ m}\mu$ 移動している。水酸基のなかで、特にイオン化し易い7位の水酸基はアルカリ溶液中で活性化することはよく知られているところである。したがって、アルカリ溶液中で短波長領域の吸収スペクトルの位置の移動、すなわち、深色効果は7位の水酸基が他のグループで置換されてい

Table 11. Ultra-violet Absorption Maxima of the Flavanone Compounds ($m\mu$)

	Abs. Ethanol	Ethanolic alkali	Aluminium chloride
	λ_{max}	λ_{max}	λ_{max}
Hultenin	221, 291, 353	249, 326.5, 375 ^{e)}	296.5, 368
Dihydroquercetin	228.2, 289	296, 327 ^{e)}	297
Dihydroquercetin ^{a)}	229, 291, 326 ^{b)}	246, 329 ^{c)}	224, 314, 380 ^{d)}
Dihydroquercetin-3-glucosid ^{a)}	227, 292, 329 ^{b)}	249, 329 ^{c)}	224, 314, 377 ^{d)}
Isosakuranin ^{a)}	227, 284, 332 ^{b)}	242, 336, 350 ^{c)}	224, 307, 380 ^{d)}

a): Hergert, et al, b): 95% EtOH, c): $6/10^4$ N KOH, d): 0.04 M, e): AcONa

いことを示す。酢酸ナトリウムを用いての吸収スペクトルを比較する研究は7位の水酸基の存在を確認するために用いられている^{52,53)}。酢酸ナトリウムはフェノール性水酸基中、特に酸性の強い7位に有効であるのに反し、ナトリウムエチラートはすべてのフェノール性水酸基をイオン化する。5位の水酸基は4位のカルボニル基とキレート環を形成しているため、酢酸ナトリウムでは酸性効果はないが、ナトリウムエチラート中では容易にイオン化し短波長領域で深色効果を示す。フルテニンのナトリウムエチラート中での吸収は明らかに深色効果を示している。また、長波長領域の深色効果は側フェニル基に置換されているオルト位の水酸基の影響であろう。互にオルト位にある水酸基はホウ酸-酢酸ナトリウム溶液中での深色効果を現わし、フラボノイド化合物の構造研究にしばしば応用されている^{50,133)}。しかしながらフラバノン中、3', 4'-ジオキシフラバノンは例外的にこの効果が見られない⁵⁰⁾。フルテニンのこの溶液中での吸収は291.5 $m\mu$ に吸収の λ_{max} を示し、さらに368 $m\mu$ に弯曲部が見られるがはっきりしていない。塩化アルミニウムを加えた溶媒中では5位の水酸基がアルキル化、またはグリコシド化されていないとき深色効果を示す。

フルテニンのメチル誘導体およびベンチル誘導体はフラバノン型の原型の吸収を示す。各種溶媒中における吸収は水酸基置換分の効果が現われていない。

抽出成分 [A] および [B] はいずれもフルテニンと類似した吸収スペクトルをもっている。また、ジヒドロケルセチンの各種溶媒中における吸収スペクトルも同様の深色効果を示す。この結果、フルテニンと抽出成分 [B]、またジヒドロケルセチンと抽出成分 [A] が各々類似性をもつことが推察される。

フラボン類とフラバノン類の赤外線吸収スペクトルはかなり異なる結果を示す。フラバノン環中、5位または7位に置換された水酸基はカルボニル基に対する共鳴効果 (M 効果) により $\nu_{C=O}$ をかなり長波長領域へ移動させる。

5-オキシ-7-メトキシフラバノン型では両方の効果が重積して、その深色効果は大き

い。また、3位に水酸基が置換されたものはカルボニル基に対する感応効果 (I 効果) により $\nu_{C=O}$ を短波長へ移動させる。

フラボン類の場合、3位の水酸基はカルボニル基との水素結合のため、かなり長波長 (1619 cm^{-1} ; $6.18\ \mu$) へ $\nu_{C=O}$ を移動させるが、この水酸基が他のグループで置換されたものではその I 効果により短波長領域に移動している。一般にカルボニル基に対して α 位のメトキシル基はその I 効果により $\nu_{C=O}$ を短波長領域に移動させる。

第12表はフラバノン類の赤外線吸収スペクトルを示す。フルテニンの吸収スペクトルは第10表に、またその吸収図は第13図に示してある。なお、第14図はカルボニル基の吸収を示す。

フルテニンの $\nu_{C=O}$ は 1638 cm^{-1} の位置に現われており、フラバノンの $\nu_{C=O}$ 1680 cm^{-1} より 42 cm^{-1} 長波長側へ移動している。5, 7, 3', 4'-テトラオキシフラバノンの $\nu_{C=O}$ は

Table 12. Infra-red Absorption Spectra of the Flavanone Compounds. (HERGERT)

	Frequency = cm^{-1}	
	$\nu_{C=O}$	ν_{O-H}
Flavanone	1680, 1695 ^{a)}	
7-methoxy-flavanone	1685 ^{a)}	
3', 4'-dioxy-flavanone	1665	3105
3', 4'-diacetyl-flavanone	1762, 1680	
3', 4', 5, 7-tetraoxy-flavanone	1620	3260
3', 4', 5, 7-tetraacetyl-flavanone	1763, 1680	
3, 3', 4', 5, 7-pentaoxy-flavanone	1642	3510, 3355
3, 3', 4', 5, 7-pentaacetyl-flavanone	1764, 1703	
3, 3', 4', 5, 7-pentamethoxy-flavanone	1649	
3, 5-dioxy-3', 4', 7-trimethoxy-flavanone	1606	3380
4', 7-dimethoxy-flavanone	1686 ^{a)}	

a) in CCl_4 : SHAW, SIMPSON.

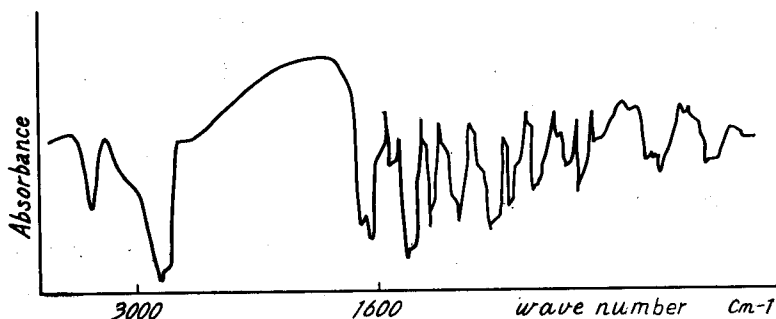


Fig. 13. Infra-red absorption spectra of Hultenin.

1620 cm^{-1} にあり、この $\nu_{\text{C=O}}$ の位置よりフルテニンの $\nu_{\text{C=O}}$ の位置は 18 cm^{-1} 短波長領域に移動している。これはカルボニル基に対して α 位の置換分による I 効果のためと考えられる。すなわち、3 位のメトキシル基の I 効果による短波長側への移動と考察される。

アルコール性の水酸基の伸縮振動は会合分子のとき 3.0~3.3 μ の位置に、非会合分子の場合は 2.66~2.98 μ の位置に吸収がある。一方、フェノール性水酸基の $\nu_{\text{O-H}}$ は会合分子のとき 2.85~3.25 μ に、非会合分子の場合は 2.27 μ に存在する⁹⁵⁾。フルテニンの $\nu_{\text{O-H}}$ は 3516 cm^{-1} (2.84 μ) に吸収をもっており、また 3151 cm^{-1} (3.17 μ) に弱い吸収と考えられる部分が存在している。

以上の結果よりフルテニンの骨格はフラバノン型に属し、メトキシル基が 1 個、水酸基が 4 個置換されている。そして各々の位置は 3 位にメトキシル基、5, 7, 3', 4' 位に水酸基が置換されている。すなわち、3-メトキシ-5, 7, 3', 4'-テトラヒドロキシフラバノンである。この構造を有するフラバノンは現在までに、未だ天然物より単離されていない新しい構造を有するものであり、この物質が得られたことは生合成の機構を考察する上に、また、植物分類学上甚だ興味のあることであり、今後の研究の発展に期待するものである。

摘 要

エゾヤマネコヤナギ *Salix hultenii* var. *angustifolia* KIMURA 心材の抽出成分をエタノールを溶媒として抽出し、そのエタノール抽出物中からフラボノイド化合物を単離した。また、心材成分の比較のため同属のバッコヤナギ *S. bakko* KIMURA, ナガバヤナギ *S. sachalinensis* FR. SCHM. およびエゾノキヌヤナギ *S. pet-susu* KIMURA の心材エタノール抽出物を濾紙クロマトグラフ法を応用して定性した。

さらに、前記の単離された結晶の化学的性質、誘導体および吸収スペクトル等を検討した。その結果、抽出成分は未だ知られていないフラバノン誘導体であることが明らかとなり、フルテニン *Hultenin* と命名した。

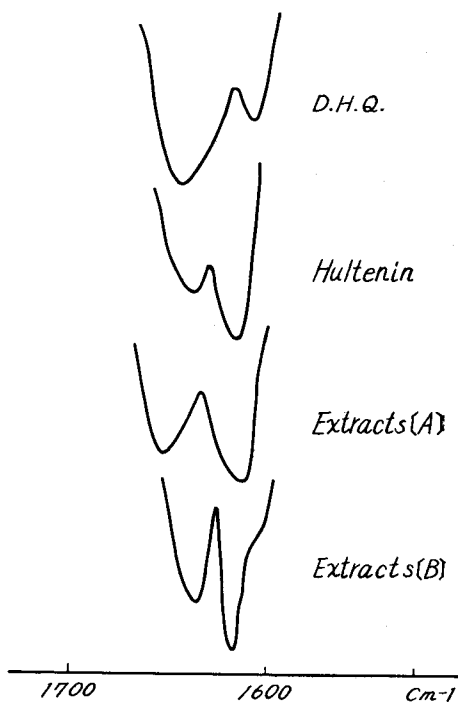


Fig. 14. Infra-red absorption spectra at 1600 cm^{-1} region

研究の結果を概括すれば次の通りである。

1) エゾノヤマネコヤナギ材のメタノール抽出物中、酸性部は心材では 0.77%、辺材では 0.19% であり、抽出成分は心材部に多い。

同心材のエタノール抽出物中の酸性部は 2.36% であり、メタノールを用いたときに比較して約 3 倍強の値を示した。したがって、抽出溶媒としてエタノールを用いた方が良好である (第 2, 3 表)。

2) 3 種類のヤナギすなわち、バッコヤナギ、ナガバヤナギおよびエゾノキヌヤナギのエタノール抽出物中、酸性部は各々 0.96%、0.10% および 0.07% であった。

3) 上記 4 種のヤナギの心材エタノール抽出物を濾紙クロマトグラフ法を用いて分離した。呈色剤にはベンチジン試薬を、溶媒には次の如きものを用いた。

- I. 60% 酢酸; II. 四塩化炭素: 酢酸=1:1; III. 四塩化炭素: 酢酸=2:1; IV. n-ブタノール: 酢酸: 水=4:1:5; V. フェノール: 水=73:27; VI. m-クレゾール: 酢酸: 水=24:1:25; VII. 22% iso-プロパノール; VIII. n-ブタノール: ベンゾール: ピリジン: 水=10:2:5:5

8 種の溶媒中、III および VII の溶媒は展開剤として良好な分離を示した (第 5, 6 表)。

4) エゾノヤマネコヤナギ心材エタノール抽出物を溶媒 III で展開すると少なくとも 4 個の成分を確認できる。この中、 R_f 値 0.58 のものは融点 208~209°C の結晶 (フルテニン)、 R_f 値 0.05 のものは融点 226° の無色の結晶 (抽出成分 [A]) として単離できた。 R_f 値および呈色剤による着色反応からエゾヤマネコヤナギとバッコヤナギの心材中には全く同一の成分が存在することが確認された。抽出成分に関する限り同一系の樹種と考えられる。ナガバヤナギおよびエゾノキヌヤナギは明らかに異なる成分を含有し、容易に区別された。

5) エゾノヤマネコヤナギ心材エタノール抽出物中、酸性部から無色針状晶 (フルテニン) を単離した (材に対して 0.17%)。この結晶は融点 208~209°C で $C_{16}H_{14}O_7$ の分子式を与えた。[C 60.45%; H 4.88%; CH_3O 9.68%; $M=322$ (Rast) $C_{15}H_{14}O_6 (CH_3O)$ として C 60.38; H 4.43; CH_3O 9.74%; $M=318$] で、光学的に活性であり、比旋光度は $[\alpha]_D^{25} = +6.69$ であった。

6) フルテニンは塩化第二鉄、マグネシウムと濃塩酸および亜鉛と濃塩酸と反応させれば各々、褐紫色、桜紅色および暗桜紅色を呈し、中性の酢酸鉛によって白色の沈澱を生じた。ピリジン中無水酢酸でのアセチル化に際してはテトラアセチルフルテニン [m.p. 91~93° Found: C 59.85; H 4.63; 4 $COCH_3$ 34.69%. $C_{16}H_{10}O_7 (COCH_3)_4$ として Calc. C 59.02; H 4.92; 4 $COCH_3$ 35.39%] を与え、メチル化に際し条件により異なる誘導体を与える。温和な条件でのメチル化として、ジアゾメタンによる生成物はモノメチルフルテ

ニン [m.p. 189~191°C, Found: C 62.31; H 5.12; CH₃O 18.27%. C₁₅H₁₀O₅(OCH₃)₂として Calc. C 61.45; H 4.82; CH₃O 18.67%] を与え、沃化メチルと酸化銀とによってメチル化すればデメチルフルテニン [m.p. 171~173°C, Found: C 61.64%; H 5.58%; CH₃O 27.07%; Calc. C₁₅H₉O₄(OCH₃)₃, C 62.43%; H 5.20%; CH₃O 26.87%] を与え、ジメチル硫酸と反応させるとトリメチルフルテニン [m.p. 159~160°C, Found: C 63.98; H 5.29; 4 CH₃O 33.76%, C₁₅H₂₀O₇として Calc. C 63.33; H 5.59; CH₃O 34.44%] を生ずる。これらのメチル誘導体は塩化第二鉄による呈色反応が陽性である。

フルテニンには4個の水酸基があり、そのうちの3個はメチル化が可能で、メチル化されない水酸基は5位にあるものと考えられる。ベンゾイルクロリドと反応させるとテトラベンゾイルフルテニン [m.p. 142~144°, Found: C 71.58; H 4.51%. C₄₄H₃₀O₁₁として Calc. C 71.93; H 4.08] を生ずる。また、ベンジルクロリドとの反応ではトリベンジル誘導体 [m.p. 204~205°, Found: C 75.12; H 5.69%. C₃₇H₃₁O₇として Calc. C 75.98; H 5.37%] を与える。JURD等の研究結果と比較して3'位の水酸基がベンジル化され難いことが明らかである。

7) フルテニンは酸に対してかなりの安定性を示し、2N硫酸と共に空気酸化しても原物質を回収することができた。また、10%アルカリと室温で反応させた後、酸性にすれば原物質を回収することができた。アルカリ溶液と長時間反応させると融点157~158°Cの相当するカルコンを得ることができる。[Found: C 60.07; H 4.49%. C₁₆H₁₄O₇として Calc. C 60.38; H 4.43%]

8) 中性の酢酸鉛との選択的反応、ベンジル化およびベンジル化物のアルカリとの反応からフルテニンの側フェニルの水酸基は3', 4'-位にあるものと考えられる。

9) フルテニンはエタノール中で291 m μ にその吸収の λ_{\max} をもち、フラバノン型の吸収を示す。酢酸ナトリウムを加えた溶媒中では7位の水酸基が強く活性化するのでその深色効果を示し326.5 m μ に λ_{\max} を移動させる。ナトリウムエチレート中ではフェノール性の水酸基は一層活性化され、 λ_{\max} は330 m μ に移動する。

10) 赤外線吸収スペクトルについては、1638 cm⁻¹ (6.10 μ)にカルボニル基の $\nu_{C=O}$ が現われ、水酸基の ν_{O-H} は3516 cm⁻¹ (2.84 μ)にシャープに現われている。3位に水酸基が置換されていないテトラヒドロキシフラバノンの $\nu_{C=O}$ は1620 cm⁻¹にあり、フルテニンの $\nu_{C=O}$ と比較すれば、フルテニンの $\nu_{C=O}$ は18 cm⁻¹だけ短波長側に移動している。この現象に関しては3位がアルキル化されているため、そのI果によって移動したのと考えられる。

以上のことからフルテニンはフラバノンに属し、その骨格中5個の水素原子は1個がメトキシル基により、他の4個は水酸基によって置換されており、その構造は3メトキシ-

5, 7, 3', 4'-テトラヒドロキシフラバノンであることが確認された。

文 献

- 1) ALLAN, J., R. ROBINSON: J. Chem. Soc., **1926**, 2334.
- 2) 荒川久雄: 日化, **77**, 1057 (1956).
- 3) 荒川久雄: *ibid.*, **77**, 1314 (1956).
- 4) ARTHUR, H. R., W. H. HUI: J. Chem. Soc., **1954**, 2782.
- 5) ARTHUR, H. R., W. H. HUI: *ibid.*, **1955**, 3740.
- 6) ARTHUR, H. R., W. H. HUI: *ibid.*, **1956**, 632.
- 7) 朝比奈泰彦等: 薬誌, **47**, 1007 (1927).
- 8) 朝比奈泰彦・犬伏元太郎: *ibid.*, **48**, 868 (1928).
- 9) BATE-SMITH, E. C.: Nature (London), **161**, 835 (1948).
- 10) BATE-SMITH, E. C.: Partition chromatography. Biochem. Soc. Symp., No. 3, 62 (1950).
- 11) BELLAMY, L. J.: The infrared spectra of complex molecules. London. (1954).
- 12) BLOCK, R. J., et al.: Paper chromatography. Academic Press. New York (1952).
- 13) BRIGGS, L. H., R. H. LOCKER: J. Chem. Soc., **1949**, 2157.
- 14) BRIGGS, L. H., R. H. LOCKER: *ibid.*, **1949**, 2162.
- 15) BRIGGS, L. H., R. H. LOCKER: *ibid.*, **1951**, 3136.
- 16) BRIGGS, L. H., R. H. LOCKER: *ibid.*, **1951**, 3136.
- 17) CARRUTHER, W. R., et al.: J. Chem. Soc., **1957**, 4440.
- 18) CAVINA, G.: C. A. **44**, 8651 (1954).
- 19) DEAN, F. M., et al.: J. Chem. Soc., **1957**, 3497.
- 20) ENEBÄCK, C., J. GRIPENBERG: J. Org. Chem., **22**, 220 (1957).
- 21) ERDTMAN, H.: Ann. Chem., **539**, 116 (1939).
- 22) ERDTMAN, H.: Tappi, **32**, 346 (1949).
- 23) ERDTMAN, H., et al.: C. A., **45**, 2484 (1951).
- 24) FREUDENBERG, K.: Ann., **587**, 207 (1954).
- 25) 福地言一郎: 薬誌, **59**, 258 (1939).
- 26) 藤井盛宏: パルプ工業雑誌, **6**, 267 (1952).
- 27) 藤瀬新一郎・久保田尙志: 日化, **55**, 1024 (1934).
- 28) GEISSMAN, T. A.: J. Am. Chem. Soc., **62**, 3258 (1940).
- 29) GEISSMAN, T. A., E. H. HINREINER: Bacta. Rev., **18**, 77 (1952).
- 30) GEISSMAN, T. A., H. LISCHNER: J. Am. Chem. Soc., **74**, 3001 (1952).
- 31) GILLAM, A. S., E. S. STERM.: "An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry" (Edward ARNOLD) I. pp. 29-115 (1954).
- 32) GUPTU, S. R., T. R. SESHADRI: Proc. Indian Acad. Sci., **35**, 242 (1952).
- 33) HÄGGLUND, E.: Cell. Chem., **8**, 25 (1927).
- 34) 半沢道郎・笹谷宜志: 木材誌, **4**, 125 (1958).
- 35) 半沢道郎・笹谷宜志: *ibid.*, **4**, 128 (1958).
- 36) 長谷川正男・白戸輝雄: 日化, **72**, 279 (1951).
- 37) HASEGAWA, M., T. SHIRATO: J. Am. Chem. Soc., **77**, 3557 (1955).
- 38) 服部静夫等: 日化, **65**, 744 (1944).
- 39) HERGERT, H. L., E. F. KURTH: J. Org. Chem., **18**, 521 (1953).
- 40) HERGERT, H. L., E. F. KURTH: J. Am. Chem. Soc., **75**, 1622 (1953).
- 41) HERGERT, H. L., et al.: J. Org. Chem., **21**, 304 (1956).
- 42) HERGERT, H. L.: *ibid.*, **21**, 534 (1956).

- 43) HERGERT, H. L., O. GOLDSCHMID: *ibid.*, **23**, 700 (1958).
- 44) 平田 等: 第1回天然有機化合物討論会 (1957).
- 45) 菱田直三郎: 日化, **79**, 709 (1958).
- 46) HÖRHAMMER, L., R. HÄNSEL: *Arch. Pharm.*, **285**, 438 (1950).
- 47) HUNTER, E. C. E., J. R. PARTINGTON: *J. Chem. Soc.*, **1933**, 87.
- 48) INGELETT, G. E.: *J. Org. Chem.*, **22**, 189 (1957).
- 49) INGELETT, G. E.: *ibid.*, **23**, 98 (1958).
- 50) JURD, L.: *Arch. Biochem. and Biophys.*, **63**, 376 (1956).
- 51) JURD, L., R. M. HOROWITZ: *J. Org. Chem.*, **22**, 1618 (1957).
- 52) JURD, L.: *Arch. Biochem. and Biophys.*, **66**, 284 (1957).
- 53) JURD, L.: *ibid.*, **67**, 284 (1957).
- 54) JURD, L., L. A. ROLLE: *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5527 (1958).
- 55) JURD, L., L. A. ROLLE: *ibid.*, **80**, 5537 (1958).
- 56) 木村雄四郎・星 森雄: 薬誌, **54**, 47 (1934).
- 57) 木村雄四郎・星 森雄: *ibid.*, **55**, 1101 (1935).
- 58) 木村雄四郎・星 森雄: *ibid.*, **57**, 147 (1937).
- 59) KING, F. E., M. F. GRUNDON: *J. Chem. Soc.*, **1949**, 3348
- 60) King, F. E., et al.: *ibid.*, **1950**, 168.
- 61) KING, F. E., et al.: *ibid.*, **1950**, 3590.
- 62) KING, F. E., T. J. KING: *ibid.*, **1951**, 569.
- 63) KING, F. E., et al.: *ibid.*, **1952**, 17.
- 64) KING, F. E., et al.: *ibid.*, **1952**, 92.
- 65) KING, F. E., et al.: *ibid.*, **1952**, 96.
- 66) KING, F. E., et al.: *ibid.*, **1952**, 920.
- 67) KING, F. E., et al.: *ibid.*, **1952**, 3211.
- 68) KING, F. E., K. G. NEILL: *ibid.*, **1953**, 1055.
- 69) KING, F. E., L. JURD: *ibid.*, **1953**, 1192.
- 70) KING, F. E.: *Chem. and Ind.*, **1953**, 1325.
- 71) KING, F. E., et al.: *J. Chem. Soc.*, **1953**, 3932.
- 72) KING, F. E., T. J. KING: *ibid.*, **1953**, 4158.
- 73) KING, F. E., et al.: *ibid.*, **1954**, 1341.
- 74) KING, F. E., W. BOTTOMLEY: *ibid.*, **1954**, 1399
- 75) KING, F. E., et al.: *ibid.*, **1954**, 3995.
- 76) KING, F. E., et al.: *ibid.*, **1955**, 2948.
- 77) KING, T. J.: *ibid.*, **1953**, 3639.
- 78) 岸本安生: 薬誌, **76**, 246 (1956).
- 79) 岸本安生: *ibid.*, **76**, 250 (1956).
- 80) 久保田尚志: 日化, **60**, 604 (1938).
- 81) 久保田尚志: *ibid.*, **60**, 607 (1938).
- 82) 久保田尚志: *ibid.*, **60**, 1053 (1938).
- 83) 久保田尚志・市川信孝: *ibid.*, **72**, 322 (1951).
- 84) 久保田尚志: *ibid.*, **73**, 571 (1952).
- 85) 久保田尚志・長谷綱男: *ibid.*, **77**, 1059 (1956).
- 86) St. V. KOSTANECHI, et al.: *Ber.*, **37**, 784 (1904)
- 87) St. V. KOSTANECHI, et al.: *Ber.*, **37**, 2096 (1904).
- 88) 小竹宏志: 日化, **79**, 703 (1958).
- 89) 小竹宏志: *ibid.*, **79**, 707 (1958).

- 90) LINDSTEDT, G.: *Acta Chem. Scand.*, **4**, 55 (1950).
- 91) LINDSTEDT, G.: *ibid.*, **4**, 448 (1950).
- 92) LINDSTEDT, G., A. MISIORNY: *C. A.*, **45**, 8011 (1951).
- 93) 益子洋一郎: *化学の領域*, **21**, 181 (1956).
- 94) 長井維理・服部静夫: *日化*, **51**, 162 (1930).
- 95) 中西香爾: *化学の領域*, **7**, 209 (1953).
- 96) 中尾万三・曾 広方: *薬誌*, **52**, 341 (1932).
- 97) NARASIMHACHARI, N., T. R., SESHADRI: *Proc. Indian Acad. Sci.*, **30 A**, 271 (1949).
- 98) NELSON, E. K.: *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1392 (1934).
- 99) 西田屹二等: *日林誌*, **33**, 390 (1951).
- 100) 小山田太一郎: *日化*, **55**, 755 (1934).
- 101) 小山田太一郎: *ibid.*, **55**, 785 (1934).
- 102) PEW, J. C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3031 (1948).
- 103) PEW, J. C.: *ibid.*, **73**, 1678 (1951).
- 104) PEW, J. C.: *ibid.*, **74**, 2850 (1952).
- 105) RAO, K. V., T. R. SESHADRI: *C. A.*, **40**, 4061 (1946).
- 106) RAO, K. V., T. R. SESHADRI: *ibid.*, **44**, 3784 (1950).
- 107) RAO, P. S., et al.: *J. Chem. Soc.*, **1937**, 1562.
- 108) RAO, P. S., T. R. SESHADRI: *Proc. Indian Acad. Sci.*, **18 A**, 222 (1943).
- 109) ROBERTS, E. A. H., D. J. WOOD: *Nature (London)*, **167**, 608 (1951).
- 110) ROBINSON, R., et al.: *J. Chem. Soc.*, **1926**, 2336.
- 111) ROBINSON, R., et al.: *ibid.*, **1933**, 368.
- 112) ROBINSON, R.: *Nature (London)*, **137**, 172 (1936).
- 113) REICHEL, L., J. STEUDEL: *Ann.*, **553**, 83 (1942).
- 114) SCHMID, L., et al.: *Ber.*, **65**, 1689 (1932).
- 115) SEIKEL, M. K., T. A. GEISSMAN: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5720 (1950).
- 116) SESHADRI, T. R., et al.: *C. A.*, **40**, 6447 (1946).
- 117) SESHADRI, T. R.: *ibid.*, **48**, 7604 (1954).
- 118) SHAW, B. L., T. H. SIMPSON: *J. Chem. Soc.*, **1955**, 655.
- 119) 清水正夫・太田元吉: *薬誌*, **71**, 885 (1951).
- 120) 清水正夫: *ibid.*, **71**, 1329 (1951).
- 121) 清水正夫・古川 徹: *ibid.*, **72**, 331 (1952).
- 122) SIMPSON, T. H., J. L. BETON: *J. Chem. Soc.*, **1954**, 4065.
- 123) 篠田淳三: *薬誌*, **48**, 35 (1928).
- 124) 篠田淳三: *ibid.*, **48**, 214 (1928).
- 125) 篠田淳三: *ibid.*, **48**, 791 (1928).
- 126) 篠田淳三: *ibid.*, **48**, 933 (1928).
- 127) 篠田淳三・佐藤杜吉: *ibid.*, **49**, 64 (1929).
- 128) 篠田淳三・上枝誠一: *ibid.*, **49**, 575 (1929).
- 129) 篠田淳三: *ibid.*, **51**, 576 (1931).
- 130) 篠田淳三・上枝誠一: *ibid.*, **54**, 707 (1934).
- 131) SKARZYNSKI, B.: *Biochem.*, **301**, 150 (1939).
- 132) SPÄTH, E., J. SCHLÄGER: *Ber.*, **73**, 1 (1940).
- 133) SWAIN, T.: *Chem. and Ind.*, **1954**, 1480.
- 134) 立田晴雄: *日化*, **63**, 935 (1942).
- 135) 立田晴雄: *ibid.*, **75**, 939 (1954).
- 136) 富永敏夫: *薬誌*, **73**, 1179 (1953).

- 137) 富永敏夫: *ibid.*, **75**, 1399 (1955).
 138) 卯尾田秀隆等: *農化*, **19**, 467 (1943).
 139) 山本 亮・大島康義: *ibid.*, **7**, 312 (1931).
 140) ZEMPLÉN G., et al.: *Ber.*, **76**, 386 (1943).

Summary

The heartwood of Ezonoyamanekoyanagi, *Salix hultenii* var. *angustifolia* KIMURA, was extracted using ethyl alcohol as a solvent, and a flavonoid compound was isolated from the alcoholic extracts. Further, for the purpose of comparison, the alcoholic extracts obtained from the heartwood of the other willows, Bakkoyanagi *S. bakko* KIMURA, Nagabayanagi *S. sachalinensis* FR. SCHM., and Ezonokinuyanagi *S. pet-susu* KIMURA were analyzed by means of paper chromatographic procedure.

The chemical properties, ultra-violet and infra-red absorption spectra of the isolated crystalline components and their derivatives were examined. It is proved that this flavonoid constituent is a flavanone derivative which hitherto has not been known, and this was named as Hultenin.

The results of the studies are summarized as follows:

1) Acidic fractions in the methanolic extracts of the heart- and sapwood of Ezonoyamanekoyanagi were 0.77 and 0.19%, respectively. The amount of extractives was more in the heartwood than in the sapwood. The yield of the acidic fraction in the ethanolic extracts of heartwood was 2.36% and yielded about three times as much as in the methanolic extracts. As a solvent ethyl alcohol gave a good result (Table 2 and 3).

2) On the other hand, the yield of the acidic fractions in the ethanolic extracts of the heartwood of Bakkoyanagi, Nagabayanagi and Ezonokinuyanagi were 0.96, 0.10 and 0.07%, respectively.

3) The phenolic compounds in the ethanolic extracts from four kinds of willow woods above mentioned have been separated by means of paper chromatographic procedure at room temperature (20~25°C) using diazotized benzidine as a detecting reagent, and the following solvents as mobile phase.

I. 60% AcOH. II. CCl_4 : AcOH=1 : 1. III. CCl_4 : AcOH=2 : 1. IV. n-BuOH : AcOH : H_2O =4 : 1 : 5. V. Phenol : H_2O =73 : 27. VI. m-Cresol : AcOH : H_2O =24 : 1 : 25. VII. 22% iso-Propanol. VIII. n-BuOH : Benzene : Pyridine : H_2O =10 : 2 : 5 : 5 (Table 5 and 6).

4) Having used solvent III, in the ethanolic extracts of the heartwood of Ezonoyamanekoyanagi, at least four constituents could be separated. In this chromatogram the compound with the R_f value of 0.58 was isolated as Hultenin (m.p. 208~209°C), and a colorless crystalline compound with the R_f value of 0.05 was isolated as Extractive [A] (m.p. 226°C). By the R_f value and color reaction with detecting reagents, it was ascertained that the constituents obtained from the heartwood of Ezonoyamanekoyanagi and Bakkoyanagi are the same. So far as the alcohol extractives are concerned,

Ezonoyamanekoyanagi and Bakkoyanagi could be regarded as the same species, and Nagabayyanagi and Ezonokinuyanagi contain obviously different compounds and therefor each of these trees is easily recognized as a different species.

5) The acidic fraction from the ethanolic extracts of the heartwood of Ezonoyamanekoyanagi was fractionated. A colorless crystalline component Hultenin was isolated as needles (0.17% to dry wood). This compound had a melting point of 208~209°C and the molecular formula $C_{16}H_{14}O_7$ (Found: C, 60.45; H, 4.88; OCH_3 , 9.68%, $M=322$ (Rast). Calc. for $C_{15}H_{11}O_6(OCH_3)$: C, 60.38; H, 4.43; OCH_3 , 9.74%; $M=318$). It was optically active and its $[\alpha]_D^{20}$ was +6.69.

6. With ferric chloride, magnesium and zinc metal and concentrated hydrochloric acid, Hultenin was colored brown violet, cherry red and dark cherry red, respectively. On the other hand, Hultenin deposited precipitate with neutral lead acetate from ethyl alcohol solution. Acetylation with acetic anhydride in pyridine yielded tetraacetyl Hultenin (m.p. 91~93°C. Found: C, 59.85; H, 4.63; $COCH_3$, 34.69%. Calc. for $C_{16}H_{10}O_7(COCH_3)_4$: C, 59.02; H, 4.92; $COCH_3$, 35.39%). Further methylation under various conditions gave different methyl derivatives. Through methylation with diazomethane, Hultenin yielded monomethyl derivative (m.p. 189~191°C). Found: C, 62.31; H, 5.12; OCH_3 , 18.27%. Calc. for $C_{16}H_{13}O_6(OCH_3)$: C, 61.45; H, 4.82; OCH_3 , 18.68%). Methylation with dimethyl sulphate in dry acetone gave trimethyl Hultenin (m.p. 159~160°C). Found: C, 63.98; H, 5.29; OCH_3 , 33.76%. Calc. for $C_{16}H_{11}O_4(OCH_3)_3$: C, 63.33; H, 5.59; OCH_3 , 34.44%). Methylation with methyl iodide and silver oxide gave dimethyl Hultenin (m.p. 171~173°C., Found: C, 61.64; H, 5.58; OCH_3 , 27.07%. Calc. for $C_{16}H_{12}O_5(OCH_3)_2$: C, 62.43; H, 5.20; OCH_3 , 26.87%). These methyl derivatives showed a positive color reaction with ferric chloride. By the action of benzoyl chloride, Hultenin gave a tetrabenzoyl derivative (m.p. 142~144°C., Found: C, 71.58; H, 4.51%. Calc. for $C_{44}H_{30}O_{11}$: C, 71.93; H, 4.08%), and with benzyl chloride, tribenzyl Hultenin was obtained (m.p. 204~205°C. Found: C, 75.12; H, 5.69%. Calc. for $C_{37}H_{31}O_7$: C, 75.98; H, 5.37%). It has been obviously explained by JURD that the hydroxyl group of 3' position of the flavonoids is hard to benzylation.

7) Hultenin was considerably stable against acids, and on the air oxidation in 2 N sulphuric acid, the original material could be recovered. Similarly the original substance was recovered when Hultenin was dissolved in 10% sodium hydroxide at room temperature and acidified with hydrochloric acid. By the action of alkaline solution for a long time Hultenin has been splitted to a corresponding chalcone (m.p. 157~158°C. Found: C, 60.07; H, 4.99%. Calc. for $C_{16}H_{14}O_7$: C, 60.38; H, 4.43%).

8) By the specific reaction with neutral lead acetate, bezylation, and the reaction of the benzyl derivative against alkali, it would be considered that the side phenyl group of Hultenin has two hydroxyl groups at the position of 3' and 4'.

9) Ultra-violet absorption maximum of Hultenin in absolute ethyl alcohol appeared at 291 $m\mu$, and it was denoted the characteristic of flavanone type. It is generally known that absorption maxima of flavonoid compounds was shifted toward long wave length for bathochromic effect. For example, since the hydroxyl group at 7 position is activated considerably in sodium acetate-ethyl alcohol, absorption maximum

of Hultenin was transferred to $326.5 \text{ m}\mu$. In sodium ethylate-ethyl alcohol all phenolic hydroxyl groups were ionized more powerfully. Absorption maximum of Hultenin therefore shifted to $330 \text{ m}\mu$.

10) Infra-red absorption spectra of Hultenin, the frequency of the carbonyl group exhibited at 1638 cm^{-1} (6.10μ) and of the hydroxyl group appeared at 3516 cm^{-1} (2.84μ). The frequency of the carbonyl group of tetrahydroxyflavanone of which the hydroxyl group was not substituted at 3 position showed at 1620 cm^{-1} . In comparison with Hultenin, the frequency of Hultenin transferred to short wave length alone at 18 cm^{-1} . For this phenomenon, the shift of the frequency have been suggested by the inductive effect to that the hydroxyl group at 3 position was alkylated.

From these results it was shown that Hultenin has a flavanone skeleton and one of the five hydrogen atoms in structure is substituted by methoxyl group, other four are substituted by the hydroxyl groups. A methoxyl group exists at 3 position and the four hydroxyl groups are located at 5, 7, 3' and 4' positions, respectively. Finally, the structure of Hultenin has been identified as 3-methoxy-5, 7, 3', 4'-hydroxyflavanone.