



Title	カツラ材のフェノール成分
Author(s)	笹谷, 宜志; SASAYA, Takashi; 三木, 啓司 他
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 33(1), 201-222
Issue Date	1976-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/20961
Type	departmental bulletin paper
File Information	33(1)_P201-222.pdf



カツラ材のフェノール成分^{*,**}

笹谷 宜志^{***} 三木 啓司^{***} 福田 孝昭^{****}

Phenolic Constituents from Wood of Katsura
Cercidiphyllum japonicum S. et Z.^{*,**}

By

Takashi SASAYA^{***}, Keiji MIKI^{***}
and Takaaki FUKUDA^{****}

目 次

1. 緒 言	201
2. 実 験	202
2.1 試料および抽出, 分離	203
2.2 KE-1 (Kaempferol-7-0- β -(D)-glucoside) (I) の単離	204
2.3 KE-2 (8-methoxy-3, 5, 7, 4'-tetrahydroxyflavone-3-0- β -(D)-glucoside) (II) の単離	205
2.4 Flavonoids の分離および単離	207
3. 結果および考察	209
3.1 Kaempferol-7-0- β -(D)-glucoside (KE-1) (I)	210
3.2 8-Methoxy-3, 5, 7, 4'-tetrahydroxyflavone-3-0- β -(D)-glucoside (KE-2) (II)	212
3.3 心材の Flavonoids	215
4. 結 言	218
文 献	219
Summary	220

1. 緒 言

木材の含有成分、とくに抽出成分といわれている化合物は、ある樹種においては利用上の附加価値をたかめていると共に、他方では種々の障害を惹き起すことが知られている。また、

* 1975年6月30日受理

** 内容の一部は第25回日本木材学会で発表した(福岡, 1975)。

A part of this paper was presented of the 25th Annual Meeting of the Japan Wood Research Society at Fukuoka, April 1975.

*** 北海道大学農学部林産学科 木材化学教室

Laboratory of Wood Chemistry, Department of Forest Products, Faculty of Agriculture, Hokkaido University.

**** 真岡建材工業株式会社, 真岡, 栃木

Mouka Kenzai-Kogyo Co. Ltd., Mouka, Tochigi.

これらの成分は樹種に特有のものが多く、金属汚染、接着不良、塗膜硬化不良およびパルプ化等の障害が避け難い樹種も多い。然しながら、このような特異的現象を利用して、各樹種の適正な取り扱い方への示唆を得ることも可能と考えられる。この観点に立ち、筆者等は金属試薬および有機試薬に対する木材抽出成分の挙動についての予備試験を行い、二、三の知見を得ている¹⁾。これら一連の試験中、カツラ材の横断面において、心材および辺材は上記試薬と反応し、各々特有の着色を呈した。しかし、辺材の形成層に接する部位は有機試薬、とくにジアゾ試薬に対する反応が弱いかもしくは無く、反応する部位と明瞭に区別し得た。この現象は材に含有される成分中、ジアゾ試薬と反応し得る物質が、これらの部位で異なっていることを示めすものである。

カツラ材の抽出成分に関する報告は必ずしも多くはなく、成分検索の立場からも興味のある樹種である。カツラの葉の抽出物の加水分解生成物から gallic acid, quercetin, leucocyanidin, kaempferol および caffeic acid のフェノールカルボン酸およびフラボノイドが単離されている²⁾。一方、材の抽出成分として、kaempferol²⁾, katsuranin (=2,3-dihydrokaempferol = aromadendrin)³⁾, myricetin および ampeloptin (=2,3-dihydromyricetin)²⁾ のフラボノイドが得られている。

本研究に供したカツラ材のアルコール抽出物をクロマトグラフィーで検索すると、辺材および心材では各々特徴あるクロマトグラムを与えた。心材では、従前報告されているものを含むフラボノイド類が、辺材には心材で確認し得ない成分が存在していた。このことは、辺材成分のあるものは心材化に伴い、心材成分に転換したと推察することができる。辺材成分のこのような変化を確認すること、さらに辺材中でジアゾ試薬と反応しない部位から、反応する部位、心材へと移行する過程を理解することは、心材形成の過程をは握する上ではなほ重要な課題となっている。

この点に関しての示唆を得るために、本研究が行われ、手始めとして材の含有成分の検索を行い、辺材よりフラボノイド配糖体を、また、心材よりこれら配糖体のアグリコンを含むフラボノイドを得た。

本研究を行うに当り、終始御援助、御助言を賜った榎原彰教授ならびに木材化学教室の各位、試料採取に対し御便宜を賜った北海道大学農学部附属演習林の各位に深じんなる謝意を表する次第である。また、本研究実施の一部は昭和47年度文部省科学研究費によったものであることを記し、併せて謝意を表する次第である。

2. 実 験

融点 (m. p.) の測定は柳本微量融点測定器およびメトラ FP51 で行ったが、補正はしていない。紫外線 (UV) 吸収スペクトルは Hitachi spectrophotometer 124 によりアルコール溶液およびアルカリ溶液、金属塩の存在下で測定され、赤外線吸収 (IR) スペクトルは Hitachi

grating infrared spectrophotometer 215 を用い KBr 錠剤として測定した。核磁気共鳴 (NMR) スペクトルは、内部標準として tetramethylsilane (TMS) を用い、Hitachi high resolution NMR spectrophotometer H60B および R-22 により測定し、質量 (MS) スペクトルは Hitachi K-53 GC RMS-4 MS で測定した。

薄層クロマトグラフィー (TLC) は Kieselgel (nach Stahl) で作層し、展開溶媒として toluene : ethylformate : formic acid = 5 : 4 : 1 (D-I), chloroform : benzene : methanol = 5 : 1 : 1; 10 : 2 : 3 (D-II; D-III), benzene : ethanol = 5 : 1 (D-IV), preparative TLC には light petroleum ether (LPE) : methylethylketone = 3 : 1 (D-V) を用い、顕色剤には UV ランプ, diazotized sulfanilic acid (DAS), bis-diazotized benzidine (BDB) および 50% H₂SO₄ を使った。ろ紙クロマトグラフィー (PPC) は、東洋ろ紙 No. 51 および 52 を用い、移動層として xylene : dimethylformamide = 9 : 2 (D-VI) および *n*-butanol : benzene : pyridine : H₂O = 10 : 2 : 5 : 5 (上層; D-VII) を使用した。発色は DAS および aniline hydrogen phthalate (AHP) によった。カラムクロマトグラフィー (CC) は silica gel (Wakogel C-200; 5.0×40 cm, 3.5×60 cm, 1.8×40 cm) および polyamide (Wako C-200; 1.8×30 cm) により、溶出溶媒として dichlorethane : methanol = 10 : 1 (D-VIII), benzene : acetone = 20 : 1; 10 : 1; 5 : 1; 2 : 1 (D-IX-1; D-IX-2; D-IX-3; D-IX-4), dioxane : H₂O = 1 : 1 (D-X) および benzene : ethyl acetate = 3 : 1 (D-XI) を用いた。

2.1 試料および抽出、分離

供試木は 1969 年 11 月、北海道大学苫小牧地方演習林で伐採したものである (樹令 52 年, 胸高直径 21 cm, 樹高 15 cm)。剥皮後、直ちに匏屑とし、抽出用試料とした。また、横断面における含有成分の分布、定量および抽出のために、1972 年、同地方演習林で伐採したもの (樹令 125 年, 胸高直径 47 cm, 樹高 24.5 m) をも併せて用いた。

風乾匏屑 3 kg を大型抽出筒に詰め 95%

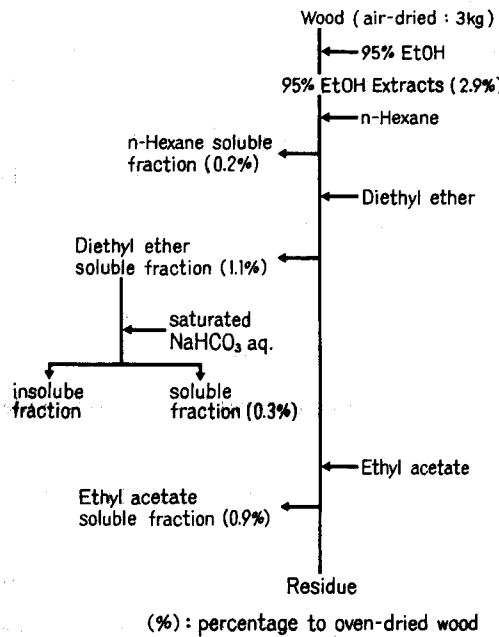


Fig. 1. Separation scheme of extracts from wood of *Cercidiphyllum japonicum* S. et Z.

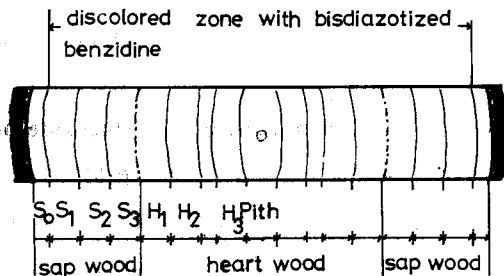


Fig. 2. Sampling mode

EtOH (10ℓ) で72時間、室温で抽出した。抽出液をこし分け、さらに新しい溶媒を加え、同様に抽出し、これを3回繰返した。合した抽出液は40°C以下、減圧下でシラップ状になるまで濃縮した。この中、一部を取り抽出量を測定した。アルコール抽出物(2.9%)は引き続き、*n*-hexane, diethyl ether および ethyl acetate を用い、液-液抽出器で継続抽出を行った。各有機溶媒による抽出物は絶乾試料に対し、0.2%, 1.1% および 0.9% であった。ethyl ether 溶出物は、さらに飽和 NaHCO₃ 水溶液で分別し、この収量は0.3% であった(第1図)。横断面における抽出物の分布および定量のため用いた試料は試験木の地上高7.3mで採取した円板について行った。7.3mの位置の上、下で5cm幅の円板2枚を取り、その1枚の断面にビスシアゾ化ペンチジンを吹き付け、辺材中のこの試薬に対する反応部を定めた。他の円板とこの円板とを比較しながら、半径方向で8箇所に分けた。形成層部位より髄に向い、シアゾ試薬と反応しない部位(S₀)、反応する部位では辺材より心材までの間で3箇所(S₁, S₂, S₃)、心材中髄附近までの間で3箇所(H₁, H₂, H₃) および髄附近(P)の試料を調製した(第2図)。

各部位からの試料を wiley mill で粉碎し、2mmのスクリーンを通過したものを集め、抽出に用いた。鉋屑の場合と同様の操作を行い各抽出物(S₀→1.8%; S₁→1.0%; S₂→2.3%; S₃→2.8%, H₁→4.8%; H₂→4.6; H₃→3.8; P→4.4)を得た。

ethyl acetate フラクシオンをカラムクロマトグラフィーにより、2種のフラボノイド配糖体(KE-1, KE-2)を、また diethyl ether 抽出物中、NaHCO₃ フラクシオンより7種のフラボノイド(KE-3~KE-9)を得た。

2.2 KE-1 (kaempferol-7-0-β-(D)-glucoside) (I) の単離

ethyl acetate 可溶部(2.1g)はシリカゲルカラム(5.4×40.0cm)で、溶媒D-VIIIにより500mlずつ分取した。各溶出物はTLC(D-I)で検索し、各々、フラクシオンNo.1~3, No.6~9, No.10~15 および No.16~23 に分別した。この中、No.10~15の溶出物を減圧下に濃縮、乾固した。ついで、少量のメタノールに溶解し、一夜放冷する。

析出した黄緑色物質を集め、再度同様の処理をし、黄緑色針状晶(ca. 600mg; TLC(D-1), Rf. 0.08, (D-III) Rf. 0.73)を得た。m. p. 224.3°; FeCl₃: 緑かっ色; Mg-HCl: 淡赤色; Zn-HCl: 陰性。UV λ_{max}^{EtOH} mμ (log ε): 271 (4.00), 368 (4.15); λ_{max}^{EtOH-AcONa} mμ (log ε): 271 (4.12), 368 (4.15); λ_{max}^{EtOH-AlCl₃} mμ: 277, 302, 345, 412。IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3400, 1640, 1610, 1590, 1510, 1225, 1175, 1070, 1020, 830, 810。Anal. Calcd. C₂₁H₂₀O₁₁: C, 54.21; H, 4.67。Found: C, 54.54; H, 5.23。

2.2.1 Kaempferol-7-0-β-(D)-glucoside heptaacetate (Ia)

KE-1 50mg をピリジン-無水酢酸でアセチル化した。反応終了後、反応物を多量の氷水中に投入し、析出した白色物質を集め、含水エタノールより再結し無色針状晶(55mg)を得た。m. p. 240°。Anal. Calcd.: C₃₅H₃₄O₁₈: C, 56.60; H, 4.58。Found: C, 56.28; H, 4.62。MS: m/e 742 (M⁺), 699, 655, 331, 285, 271, 257, 242, 229, 211, 169, 157, 145, 139, 127, 115, 109,

107, 43 (base ion). NMR ($\text{CDCl}_3/60\text{ MHz}$) δ (ppm): 2.02 (12 H), 2.30 (3 H), 2.32 (3 H), 2.40 (3 H), 4.19 (3 H), 5.20 (4 H), 6.69 (1 H, d, $J=2\text{ Hz}$), 6.97 (1 H, d, $J=2\text{ Hz}$), 7.17 (1 H), 7.24 (1 H), 7.75 (1 H), 7.90 (1 H).

2.2.2 KE-1 の酸加水分解

化合物 (I) 130 mg を 25 ml のエタノールに溶解し, 2N-HCl 25 ml を加え, 3 時間還流した。反応後, 減圧下で 20 ml まで濃縮し, 50 ml のエーテルで抽出し, 3 回抽出を繰返した。エーテル溶液は無水 Na_2SO_4 で乾燥後, 留去した。生成物を 95% エタノールから再結すると黄緑色針状晶 (74.6 mg: TLC R_f (D-I) 0.41, R_f (D-IV) 0.54) (**II**) を与えた。m. p. 273°C 。FeCl₃: 緑かつ色。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ): 268 (4.33), 324 (4.14), 369 (4.41); $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-AcONa}}$ m μ (log ϵ): 270 (4.34), 314 (4.14), 375 (4.38); $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-NaOH}}$ m μ (log ϵ): 278 (4.38), 323 (4.14), 414 (4.00); $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-AlCl}_3}$ m μ : 269, 305, 348, 420。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3350, 1660, 1615, 1570, 1510, 1440, 1175, 1120, 1085, 1020, 890, 830, 820。MS: m/e 286 (M^+ : base ion), 258, 229, 213, 184, 153, 136, 121, 115, 107。II をアセチル化すれば tetraacetate (**III**) を与える。m. p. 176° 。NMR ($\text{CDCl}_3/90\text{ MHz}$) δ (ppm): 2.31 (3 H), 2.32 (6 H), 2.43 (3 H), 6.92 (1 H, d, $J=2.5\text{ Hz}$), 7.30 (1 H), 7.35 (1 H), 7.38 (1 H), 7.86 (1 H), 7.93 (1 H)。

加水分解水溶部を Amberlite IR 120 で pH 6.0 に調整後, 減圧乾固して白色固体を得た (43.0 mg)。PPC (D-VII) により既知標品との比較で, R_f 値および AHP に対する呈色が β -(D)-glucose と一致した。

2.2.3 5, 4'-Dimethoxy-3, 7-diacetoxy kaempfeol (III)

KE-1 200 mg を無水アセトン 50 ml に溶解し, これに新たに融解した炭酸カリウム 1.0 g, 硫酸ジメチル 0.2 ml を加え, 温浴上で 8 時間, 還流した。反応後, ろ別し, ろ液は減圧下で留去させた。得られた生成物はジアゾ化試薬に対し僅かに陽性であった。この反応物は, 無水エーテル 50 ml に懸濁させ, 新たに調製した過剰のジアゾメタン-エーテル溶液と一夜反応させた。溶媒を留去した後, メタノールから再結すると緑黄色の結晶 (ca. 180 mg, m. p. 230°) を得た。このメチル化物 55 mg を 2.2.2 に従って加水分解し, その酸性部 **III** 31.5 mg を得た。m. p. 218° 。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ): 268 (4.23), 347 (4.12); $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-AcONa}}$ m μ (log ϵ): 275 (4.27), 298 (4.03), 358 (4.03)。この 15 mg を常法に従いアセチル化すれば diacetate **III** 17.5 mg を与える。m. p. 144° 。NMR ($\text{CDCl}_3/90\text{ MHz}$) δ (ppm): 2.31 (3 H), 2.46 (3 H), 3.78 (3 H), 3.88 (3 H), 6.85 (1 H, d, $J=2.5\text{ Hz}$), 6.98 (1 H), 7.08 (1 H), 7.35 (1 H), 8.01 (1 H), 8.12 (1 H)。加水分解水溶液より 19.5 mg の白色固体を得, PPC (D-VII) での R_f 値および AHP に対する呈色は β -(D)-glucose と一致した。

2.3 KE-2 (8-methoxy-3, 5, 7, 4'-tetrahydroxyflavone-3-O- β -(D)-glucoside) (IV) の単離

2.2 のカラムクロマトグラフィーで溶出させたフラクション No. 6~9 を減圧下, 濃縮し粘りような固形物を得た。この分別物を少量のメタノールに溶解し, 同量の水を徐々に加え一夜

氷室に放置した。析出物をろ別後、含水メタノールから再結し、黄色針状晶 **II** (120 mg, TLC R_f (D-I) 0.10, (D-III) 0.85) を得た。m. p. 163.5°; FeCl_3 : 緑かっ色; Mg-HCl : 淡赤色; Zn-HCl : 橙赤色。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu$ ($\log \epsilon$): 269 (4.45), 354 (4.35); $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-AcONa}}$ $m\mu$ ($\log \epsilon$): 278 (4.55), 373 (4.26); $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-NaOH}}$ $m\mu$ ($\log \epsilon$): 278 (4.53), 332 (4.19), 413 (4.55); $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-AlCl}_3}$ $m\mu$: 275, 302, 345, 396。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400, 1660, 1610, 1570, 1510, 1440, 1360, 1220, 1180, 1070, 1020, 840, 810。Anal. Calcd. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$: C, 54.36; H, 4.80。Found: C, 53.72; H, 5.42。

2.3.1 KE-2 heptaacetate (**IIa**)

KE-2 50 mg を 2.2.1 と同様、ピリジン-無水酢酸で常法によりアセチル化すれば、無色の heptaacetate **IIa** (50 mg, m. p. 136°) を与えた。Anal. Calcd. $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{O}_{19}$: C, 55.98; H, 4.66。Found: C, 56.54; H, 4.98。MS: m/e 772 (M^+), 729, 442, 400, 358, 331, 316, 301, 287, 271, 169, 153, 145, 139, 127, 109, 43 (base ion)。NMR ($\text{CDCl}_3/90\text{MHz}$) δ (ppm): 1.90 (3H), 1.98 (3H), 2.00 (3H) 2.12 (3H), 2.32 (3H), 2.37 (3H), 2.45 (3H), 3.98 (3H), 5.05-5.32 (6H), 5.58 (1H, d, $J=7\text{Hz}$), 6.80 (1H), 7.21 (1H), 7.30 (1H), 8.07 (1H), 8.18 (1H)。

2.3.2 KE-2 の酸加水分解

2.2.2 と同様、化合物 **II** 30 mg をエタノール溶液中で、酸加水分解を行った。酸性部を含むエタノールで再結し、黄色針状晶 **IIb** (18 mg, m. p. 268 (decomp.)), TLC. R_f (D-I) 0.41, (D-IV) 0.54) を得た。 FeCl_3 : 緑かっ色; Mg-HCl : とうかっ色; Zn-HCl : 陰性。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu$ ($\log \epsilon$): 270 (4.30), 327 (4.10), 376 (4.33); $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-AcONa}}$ $m\mu$ ($\log \epsilon$): 276 (4.37), 327 (4.15), 376 (4.24); $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-NaOH}}$ $m\mu$ ($\log \epsilon$): 283 (4.42), 325 (4.09), 419 (4.34); $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-AlCl}_3}$ $m\mu$: 274, 312, 354, 430。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3350, 3225, 1660, 1628, 1607, 1570, 1510, 1338, 1240, 1180, 1125, 1015, 830, 820, 810。MS: m/e 316 (M^+), 301 ($\text{M}-15$: base ion), 287, 273, 167, 153, 147, 139, 121, 111, 107, 105。Anal. Calcd. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_7$: C, 60.76; H, 3.80。Found: C, 60.32; H, 4.08。

加水分解水溶液を Amberlite IR 120 で pH 6.0 に調整後、減圧下、濃縮乾固した。得られた生成物 (10.3 mg) を PPC (D-VII) を用いて既知物質と検索すると、その R_f 値および AHP に対する呈色反応共に、 β -D-glucose と一致した。

2.3.3 KE-2 aglycone **IIb** のアルカリ融解

物質 **IIb** 3 mg は KOH (和光; 一級) の 1 粒と共に乳バチですりつぶし、マイクロ試験管内で一滴の水を加えた後、油浴中、200~210°C、1 時間アルカリ融解を行った。反応後、反応物を冷却し、2 ml の水を加え溶解した。水溶液は conc. HCl で酸性とし、30 ml のエーテルで抽出し、これを 3 回繰返した。抽出液は飽和 NaHCO_3 10 ml で処理し、酸性部を得た。酸性部は再び conc. HCl で酸性とし、20 ml のエーテルで抽出し、3 回繰返した。エーテル抽出液は無水 Na_2SO_4 で乾燥後、溶媒を留去した。生成物の TLC (D-I) および PPC (D-VI) での検索で各々、0.58 および 0.50 の R_f 値を与えた。この R_f 値およびジアゾ試薬との呈色反応は、既知 *p*-hydroxy benzoic acid のそれと一致した。

2.4 Flavonoids の分離および単離

アルコール抽出物中、エーテル可溶部を飽和 NaHCO_3 で処理し酸性部を得た (0.3%)。この分別物の中、5 g をシリカゲルカラム (3.5×60 cm) に詰め、溶媒 D-IX-1 を用い 20 ml ずつ溶出させた。各溶出物を TLC (D-I) で検索しつつ、フラクション No. 1~23, No. 24~40, No. 41~60 を得た。ついで溶媒を D-IX-2 に替え、No. 61~67, No. 68~71, D-IX-3 で No. 72~98, No. 99~107, No. 108~120, D-IX-4 で No. 121~129 に各々分別した。カラムに残留する成分は D-X で溶出した。No. 24~40 の部分はさらにポリアミドカラム (1.8×30 cm) によりメタノールで溶出した。溶出物のビスジアゾ化ベンチジンに対する呈色反応を利用して、KE-3 および KE-4 を単離した。No. 68~71, No. 72~98 を合し、preparative TLC により、溶媒 D-V を用い、KE-6 および KE-8 を得た。No. 99~107, No. 108~120 を集め、シリカゲルカラム (1.8×40 cm) で、D-XI で溶出し各々 KE-5, KE-7 および KE-9 を得た。

2.4.1 Kaempferol (3, 5, 7, 4'-tetrahydroxyflavone) (KE-3) (Ib)

ポリアミドカラムで溶出した粗晶をメタノールで再結し、黄緑色針状晶を得た。m. p. 286° TLC R_f (D-I) 0.41, (D-IV) 0.54。FeCl₃: 緑かっ色; ビスジアゾ化ベンチジン: 赤紫かっ色, Mg-HCl: 淡赤; Zn-HCl: 陰性。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ): 268 (4.33), 324 (4.14), 369 (4.41); $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-AcONa}}$ m μ (log ϵ): 273 (4.34), 316 (4.14), 375 (4.32); $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-NaOH}}$ m μ (log ϵ): 278 (4.38), 323 (4.14), 414 (4.50); $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-AlCl}_3}$ m μ : 269, 305, 348, 420。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3350, 1660, 1615, 1570, 1510, 1440, 1175, 1120, 1080, 890, 830, 820。MS: m/e 286 (M⁺: base ion), 258, 229, 213, 184, 153, 136, 121, 115, 107。

2.4.2 8-Methoxy-3, 5, 7, 4'-tetrahydroxyflavone (KE-4) (Iib)

2.4.1 のポリアミドカラムで kaempferol に先行し溶出してくる物質をメタノールで再結し、黄緑色針状晶を得た。m. p. 272°。TLC R_f (D-I) 0.41, (D-IV) 0.54, PPC R_f (D-VI) 0.63。FeCl₃: 黄緑かっ色; BDB: とう色; Mg-HCl: 淡赤色; Zn-HCl: 陰性。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ): 273 (4.31), 326 (4.09), 376 (4.25); $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-AcONa}}$ m μ (log ϵ): 275 (4.32), 320 (4.10), 380 (4.20); $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-NaOH}}$ m μ (log ϵ): 283 (4.42), 325 (4.09), 419 (4.34); $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-AlCl}_3}$ m μ : 274, 312, 354, 432。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3350, 3225, 1660, 1628, 1607, 1570, 1510, 1338, 1240, 1180, 1125, 1015, 830, 820, 810。MS: m/e 316 (M⁺), 301 (M-15: base ion), 287, 273, 167, 153, 147, 139, 121, 111, 107, 105。

2.4.3 Quercetin (3, 5, 7, 3', 4'-pentahydroxyflavone) (KE-5) (III)

シリカゲルカラム (D-IX-3) の分別物 No. 99~107, No. 108~120 を再カラムクロマトグラフィー (D-XI) を行った。溶出物を TLC で検索すると KE-7, KE-5 および KE-9 の順で溶出された。KE-5 部分をアセトンで再結し黄色針状晶を得た。m. p. >300°。TLC R_f (D-I) 0.36, (D-IV) 0.47。FeCl₃: 黄緑かっ色; Mg-HCl: 赤色; Zn-HCl: 陰性。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ): 256 (4.52), 299 (4.10), 374 (4.55); $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-AcONa}}$ m μ (log ϵ): 260 (4.55), 380 (4.56); $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-NaOH}}$ m μ

(log ϵ): 245 (4.37), 330 (4.56), 420 (4.13); $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-AlCl}_3}$, $m\mu$: 267, 430. IR. $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3350, 1660, 1615, 1570, 1520, 1120, 1020, 895. MS: m/e 302 (M^+ : base ion), 274, 257, 245, 229, 208, 153, 137, 108, 91, 69.

2.4.4 Myricetin (3, 5, 7, 3', 4', 5'-hexahydroxyflavone) (KE-6) (IV)

分別物 No. 68~71, No. 72~98 を合し, preparative TLC (Kieselgel PF 254) を用い, 溶媒 D-V により展開した。所定距離の展開後, 展開層より取り出し, 風乾後再び行った。3 回繰返し風乾後, UV ランプで KE-6 および KE-8 を分割した。

KE-6 部分を集めアセトンで再溶出した。得られた物質の R_f 値は 0.32 (D-I) および 0.35 (D-IV) を与え, ジアゾ試薬および 50% H_2SO_4 による呈色は既知 myricetin と一致した。

2.4.5 Katsuranin (3, 5, 7, 4'-tetrahydroxyflavanone) (KE-7) (VI)

quercetin を単離したフラクション中, KE-7 部分を集め含水コタノールから再結し, 淡かっ色針状晶を得た。m. p. 214° (decomp.). TLC R_f (D-I) 0.35, (D-IV) 0.50. FeCl_3 : 紫かっ色; Mg-HCl : 赤紫色; Zn-HCl : 赤紫色。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu$ (log ϵ): 293 (4.13); $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-AcONa}}$ $m\mu$ (log ϵ): 294 (4.02), 329 (4.11); $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-NaOH}}$ $m\mu$ (log ϵ): 247 (4.11), 330 (4.38); $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-AlCl}_3}$, $m\mu$: 308. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3350, 1640, 1606, 1520, 1170, 1025, 1000, 830, 810. MS: m/e 288 (M^+), 270, 259, 242, 175, 165, 153, 152, 149, 136, 126 (base ion), 107.

2.4.6 Taxifolin (3, 5, 7, 3', 4'-pentahydroxyflavanone) (KE-8) (VII)

myricetin 分別分の KE-8 部分を分割し, アセトンで溶出して得た物質を含水アルコールで再結し, 僅かに着色した針状晶を得た。m. p. 224° . FeCl_3 : 緑かっ色; Mg-HCl : 赤紫色; Zn-HCl : 赤紫色。TLC R_f (D-I) 0.31, (D-IV) 0.43. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu$ (log ϵ): 291 (4.08), 330 (s); $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-AcONa}}$ $m\mu$ (log ϵ): 290 (3.91), 329 (4.04); $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-NaOH}}$ $m\mu$ (log ϵ): 290 (s), 329 (4.19); $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-AlCl}_3}$, $m\mu$: 307. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3340, 3250, 1640, 1610, 1280, 1080, 1020, 840, 800.

2.4.7 Ampeloptin (3, 5, 7, 3', 4', 5'-hexahydroxyflavanone) (KE-9) (VIII)

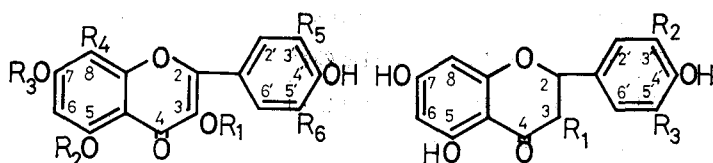
シリカゲルカラム (D-XI) で溶出した KE-9 部分をエタノールから再結し, 無色針状晶を得た。m. p. 240° . TLC R_f (D-I) 0.22. FeCl_3 : 紫色; Mg-HCl : 赤紫色; Zn-HCl : 赤紫色。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu$ (log ϵ): 291 (4.28); $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-AcONa}}$ $m\mu$ (log ϵ): 295 (4.16), 330 (4.24); $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-NaOH}}$ $m\mu$ (log ϵ): 245 (4.08), 331 (4.48); $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-AlCl}_3}$, $m\mu$: 299. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3350, 1640, 1620, 1570, 1520, 1160, 1130, 1090, 1040, 1020, 985, 850, 830, 800, 735. MS: m/e 320 (M^+), 302, 284, 227, 180, 166, 152, 139, 126 (base ion), 123, 97, 88, 80, 77, 69. Anal. Calcd: $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_8$, C, 56.25; H, 3.75. Found: C, 55.98; H, 3.80. ピリジン-無水酢酸でアセチル化すると無色の hexaacetate **VIIIa** を与える。m. p. 174° . NMR ($\text{CDCl}_3/90\text{MHz}$), δ (ppm): 2.08 (3H), 2.31 (12H), 2.37 (3H), 5.47 (1H, d, $J=12\text{Hz}$), 5.56 (1H, d, $J=12\text{Hz}$), 6.71 (1H, d, $J=2\text{Hz}$), 6.81 (1H, d, $J=2\text{Hz}$), 7.25 (1H), 7.26 (1H)。

3. 結果および考察

カツラ材のアルコール抽出物は鉋屑を用いたとき 2.9% であった。有機溶媒の *n*-ヘキサン, エチルエーテルおよび酢酸エチルでの分別により, 各 0.2%, 1.1% および 0.9% の分別物を得た。一方, 形成層部位より髓に至る 8 部位 ($S_0, S_1, S_2, S_3, H_1, H_2, H_3, \text{pith}$) の木粉では各 1.8%, 1.0%, 2.3%, 2.8%, 4.8%, 4.6%, 3.7% および 4.4% の値を示めし, 全抽出物は絶乾試料に対し 3.2% に達している。鉋屑の場合と比較し僅かに高い値を示めたのは, 試料の形状によるものと考えられる。また, 心材抽出物は辺材抽出物の約 2 倍に相当し, さらにエーテル可溶部中の酸性部はエーテル抽出物の約 1/3 に達している。

心材, 辺材および各部位の抽出成分を検索するため TLC を用い, 既知物質 (kaempferol, quercetin, myricetin, naringenin, katsuranin, taxifolin) と共にその R_f 値およびジアゾ試薬に対する呈色を比較検討した。その結果, 辺材において R_f 0.08~1.02 の範囲に存在する物質が顕著であり, R_f 0.31~0.42 における物がこん跡程度認められた。さらに 50% H_2SO_4 で処理すると, 辺材のみだけ R_f 0.80 の物質が認められた。辺材中, S_0 部位は上記物質がこん跡程度かまたは認めることができなかった。心材では辺材に比し, R_f 0.22, 0.31, 0.32, 0.35, 0.36, 0.41 および 0.42 の物質が特徴的であり, 0.08~0.10 の物質は存在しない。

S_0 部位は抽出物が 1.8% であるにも拘らず, ジアゾ試薬と反応する物質がこん跡または存在しないので, 円板上での同試薬による反応が陰性となったと考えられる。辺材で特徴的な物質 (R_f 0.08, 0.10, 0.80) の中, 低 R_f 値のものはフェノール配糖体と推察できる。心材抽出物中には, この低 R_f 値の成分が存在しない。溶媒 D-I を用いての TLC の結果は naringenin



- | | |
|---|--|
| I: $R_3=\text{glucosyl}, R_1=R_2=R_4=R_5=R_6=\text{H}$ | V: $R_1=R_2=R_3=\text{H}$ |
| Ia: $R_3=\text{tetraacetylglucosyl}, R_1=R_2=\text{Ac}, R_4=R_5=R_6=\text{H}, C_4'=\text{OAc}$ | VI: $R_1=\text{OH}, R_2=R_3=\text{H}$ |
| Ib: $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=\text{H}$ | VII: $R_1=R_2=\text{OH}, R_3=\text{H}$ |
| Ic: $R_1=R_2=R_3=\text{Ac}, R_4=R_5=R_6=\text{H}, C_4'=\text{OAc}$ | VIII: $R_1=R_2=R_3=\text{OH}$ |
| Id: $R_2=\text{Me}, R_1=R_3=R_4=R_5=R_6=\text{H}, C_4'=\text{OMe}$ | VIIIa: $R_1=R_2=R_3=\text{OAc}, C_5=C_7=C_4'=\text{OAc}$ |
| Ie: $R_1=R_3=\text{Ac}, R_2=\text{Me}, R_4=R_5=R_6=\text{H}, C_4'=\text{OMe}$ | |
| II: $R_1=\text{glucosyl}, R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=\text{H}$ | |
| IIa: $R_1=\text{tetraacetylglucosyl}, R_2=R_3=\text{Ac}, R_5=R_6=\text{H}, R_4=\text{OMe}, C_4'=\text{OAc}$ | |
| IIb: $R_1=R_2=R_3=R_5=R_6=\text{H}, R_4=\text{OMe}$ | |
| III: $R_1=R_2=R_3=R_4=R_6=\text{H}, R_5=\text{OH}$ | |
| IV: $R_1=R_2=R_3=R_4=\text{H}, R_5=R_6=\text{OH}$ | |

Fig. 3. Flavonoids from the wood of *Cercidiphyllum japonicum* S. et Z. and its Derivatives

(R_f 0.42), kaempferol (R_f 0.41), quercetin (R_f 0.36), katsuranin (R_f 0.35), myricetin (R_f 0.32) および taxifolin (R_f 0.31) に相当する物質の存在が認められ, R_f 0.22 の物質は精査の後, ampeloptin であることが確認された。

3.1 Kaempferol-7-O- β -D-glucoside (KE-1) (I)

物質 **I**, m. p. 224.3°, は元素分析の結果より分子式 $C_{21}H_{20}O_{11}$ を持ち, 辺材に特徴的に存在する成分の一つである。UV スペクトル中, 中性溶媒中での λ_{max}^{EtOH} 271 m μ および 368 m μ は弱塩基 (AcONa) の存在下で深色移動を示さず, これはフラボノール骨格の7位水酸基がアルキル化もしくは欠除した構造に相当する⁴⁾。IR スペクトルは, フェノール性およびアルコール性水酸基に由来する吸収 3400 cm^{-1} , 共役ケトン 1660 cm^{-1} , *p*-置換フェニル核 830 cm^{-1} , 810 cm^{-1} の存在を示す。金属-HCl および $FeCl_3$ による呈色反応はフラボノール骨格中, 5位の水酸基の存在, 3位水酸基がフリーであることを示唆する。KE-1の酸加水分解で得られた物質 **Ib**, m. p. 273°, は分子式 $C_{15}H_{10}O_6$ (M^+ 286) をもち (第4図), $FeCl_3$ および金属-HCl の反応は KE-1 に相当する。UV スペクトルの中性溶媒における λ_{max} 268 m μ , 369 m μ は AcONa の存在下で, 各々 270 m μ , 375 m μ へと深色移動した。このことは加水分解により7位の水酸基が遊離したことを示唆する。物質 **Ib** は tetraacetate **Ic**, m. p. 176°, を与え, NMR スペクトルは 2.31 (ppm) に C_3 における3級アルコールのアセトキシに由来する3Hのピークを, 2.32 (6H), 2.43 (3H) に C_7, C_4' および C_5 位のアセトキシルのプロトンを示した。さらに, 6.92 (1H, C_6), 7.30 (1H, C_8), 7.35 (1H, C_3'), 7.38 (1H, C_5'), 7.86 (1H, C_2') および 7.93 (1H, C_6') に各プロトンの存在が帰属される。これらのことは, **Ib** の構造中にアルコール性水酸基1個, フェノール性水酸基3個の存在を示している。UV, IR, MS スペクトルおよびアセテートの NMR スペクトルの挙動は既知 kaempferol に一致し, 既知物質との混融試験でも融点の降下は認められなかった。酸加水分解物中性部の PPC による検索の結果, その R_f 値および呈色反応は, 既知 β -D-glucose に一致し, 酸性部と中性部のモル比が 1:1 であることより KE-1 は kaempferol monoglucoside であることが理解される。

Glucose の結合位置を知るために, KE-1 メチルエーテルの加水分解物の性質と KE-1 アセテートの NMR スペクトルにおける挙動とを比較した。ジメチル硫酸およびジアゾメタンで KE-1 のメチル誘導体 (m. p. 230°) を調製, ついで酸加水分解してその酸性部より **Ib** ジメチルエーテル **Id**, m. p. 218° を得た。この **Id** の UV スペクトルにおける λ_{max}^{EtOH} 268 m μ , 347 m μ は AcONa の存在下で 275 m μ , 358 m μ へ深色移動した。これは **Ib** と同様, 7位の水酸基がフリーであることを示す⁵⁾。 **Id** の diacetate **Ie** m. p. 144°, の NMR スペクトルは 2.31 (3H), 2.46 (3H) にアセトキシプロトンのピークおよび 3.78 (3H, C_4'), 3.88 (3H, C_6) にメトキシプロトンのシグナルを与えた (第5図)。このことは **Ib** の tetraacetate の NMR スペクトルとの比較により, **Id** において3位および7位の水酸基が遊離したことを示す。この結果, 糖の結合位置は3位もしくは7位であることを示唆する。KE-1 の heptaacetate **Ia**, m. p. 240° は $C_{35}H_{34}O_{18}$

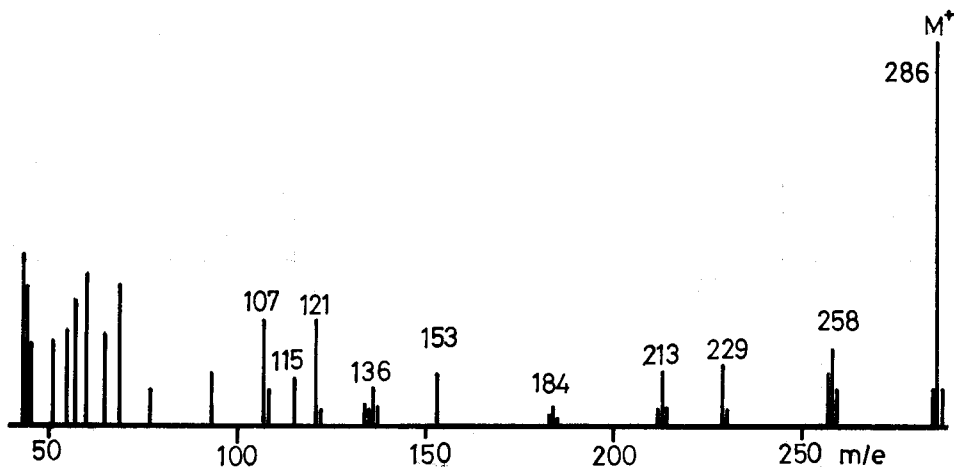


Fig. 4. Mass spectrum of KE-1 aglycone 1b

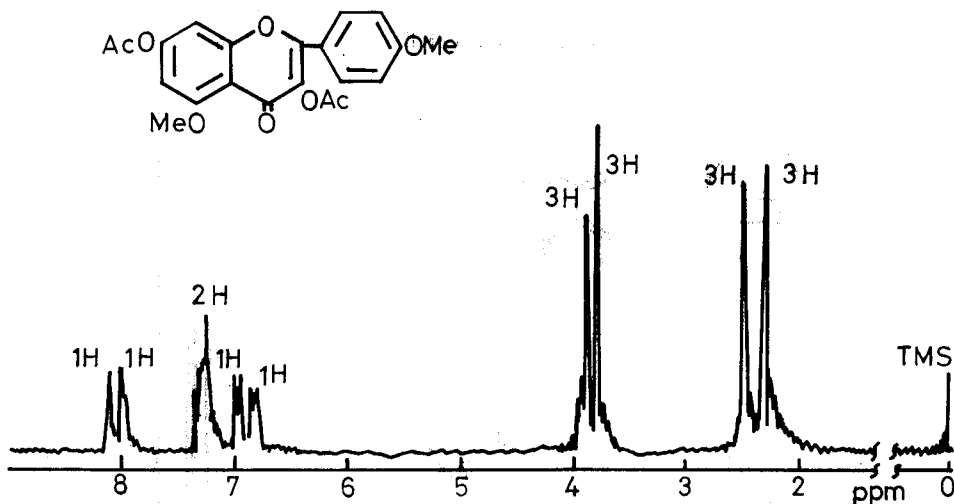


Fig. 5. NMR spectrum of 5,4'-dimethoxy-3,7-diacetoxyflavone 1e

の分子式をもち、これは MS m/e 742 (M^+) から支持される。 m/e 331 は tetraacetylglucose oxonium ion を示し、 m/e 169, 109 は m/e 331 より酢酸もしくはケテンの消失による 2 次フラグメントである (第 6 図)^{6,7)}。NMR スペクトルは 2.02 に glucosyl の 4 個のアセチルプロトン (12H), 2.30 (3H), 2.32 (3H) および 2.40 (3H) のシグナルは C_3 , C_4 および C_5 のフェノール性水酸基に帰属できるアセチルプロトンを示す。6.69 (1H, d, $J=2\text{Hz}$) および 6.97 (1H, d, $J=2\text{Hz}$) の二つのダブルットは各々 C_6 , C_8 のプロトンに由来する⁸⁾。これは kaempferol および kaempferol-7-*O*-neohesperidoside acetate の NMR スペクトルと一致する⁹⁾。7.17~7.24 (2H) および 7.75~7.90 (2H) は各々、 C_3 , C_5 および C_2' , C_6' のプロトンに由来する。5.20 (4H) におけるブロードのシグナルは糖の C_1 , C_2 , C_3 , C_4 のプロトンに帰属される。一般にフラボノール

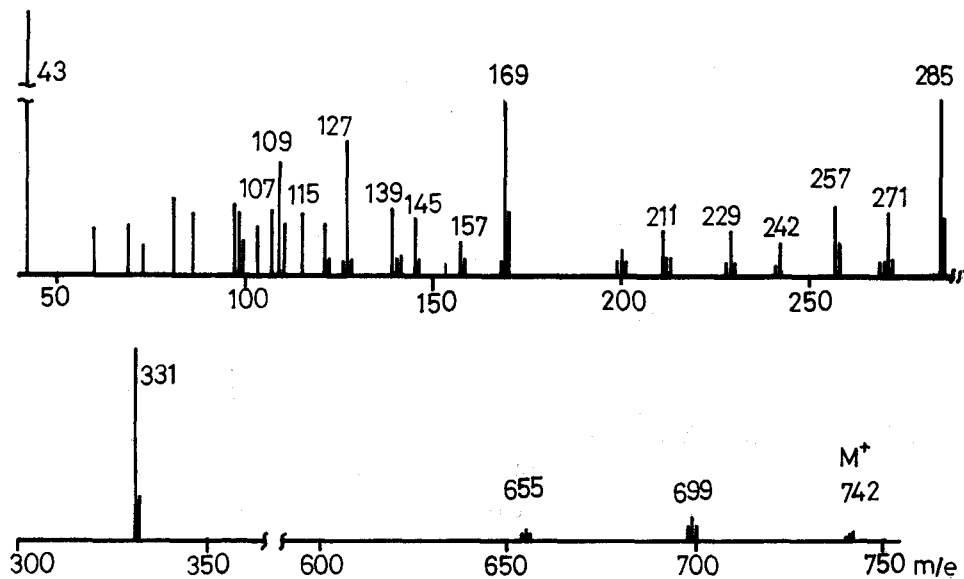


Fig. 6. Mass spectrum of KE-1 heptaacetate Ia

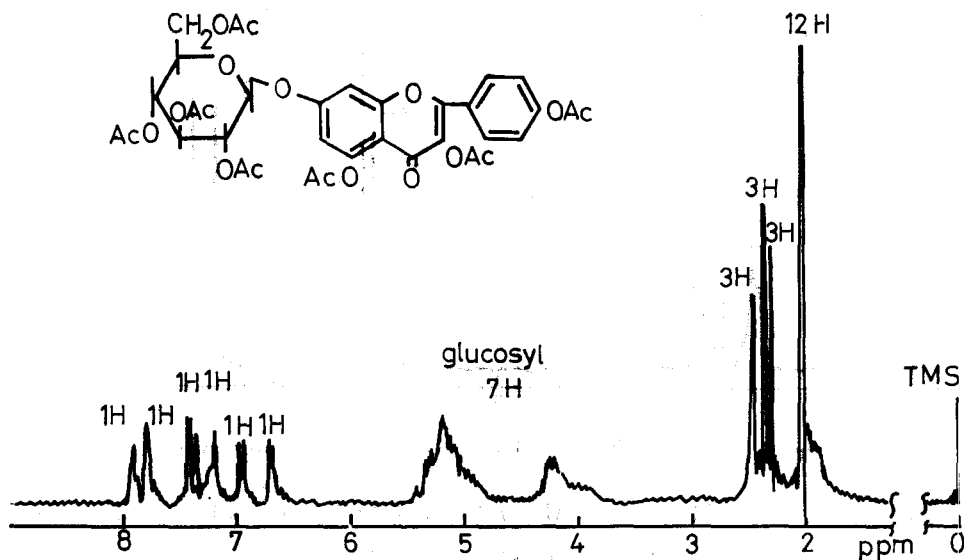


Fig. 7. NMR spectrum of KE-1 heptaacetate Ia

の7位での糖 C_1 のプロトンはマルチプレットとして現れる¹⁰⁾が、上記の結果は一致している。4.19 (3H) は各々糖 C_5 , C_6 のプロトンに由来する (第7図)。

以上の結果は、糖の結合位置は kaempferol の7位であり、これは KE-I の AcONa の存在における UV スペクトルの深色移動が起らない挙動をよく説明する。従って、KE-I は構造式 I 即ち kaempferol-7-O- β -D-glucoside と決定された。

この配糖体は、既に *Thespesia populnea* の花べんより単離されており、populnin として

知られている⁵⁾。

3.2 8-methoxy-3, 5, 7, 4'-tetrahydroxyflavone-3-O-β-(D)-glucoside (KE-2) (II)

化合物 II, m. p. 163.5°, は KE-1 と同様, 辺材に特徴的に存在する成分の一つであり, 元素分析等の結果より $C_{22}H_{22}O_{12}$ の分子式をもっている。UV スペクトルの λ_{max}^{EtOH} 269 および 354 m μ は AcONa の存在下で各々 9 m μ および 19 m μ 深色移動を示し, 化合物 I の結果と比較すると, 構造上, 7 位水酸基が遊離していると推定される。N/10 NaOH および $AlCl_3$ の存在下の深色効果は, flavonoid 骨格の 5- および 4'-位水酸基の存在を示唆する。IR スペクトル中, 3400 cm^{-1} の吸収帯は会合の水酸基, 1660 cm^{-1} は共役カルボニル, 1610 cm^{-1} はオレフィン性 2 重結合を, 1570 および 1510 cm^{-1} はフェニール核, さらに 840 および 810 cm^{-1} は *p*-置換フェニール核に相当する。さらに Zn-HCl による橙赤色の呈色反応は flavonol の 3 位水酸基がアルキル化もしくはグリコシド化された挙動と一致する。

KE-1 と同様, KE-2 の酸加水分解生成物の酸性部は黄色針状晶 IIb, m. p. 268°, $C_{16}H_{12}O_7$, m/e 316 M^+ , として得られる。FeCl₃ に対する呈色反応は KE-2 と一致するが, Zn-HCl に対する挙動は化合物 II と異なり陰性である。この結果は flavonol そのものの性質であり, 化合物 IIb の 3 位水酸基が遊離であることを示す。MS スペクトル中, 特異的なイオンピークは m/e 301 (base ion) であり, これは M^+-15 に相当し, 構造中にメトキシル基の存在を示唆する (第 8 図)。KE-2 加水分解アグリコンのアルカリ融解の結果, その酸性部は *p*-hydroxybenzoic acid と一致した。MS およびアルカリ融解の挙動から, メトキシル基が化合物 IIb の A 環に置換されると推定される。さらに m/e 121 は B 環の *p*-hydroxy 構造から由来し, m/e 147 は脱メチル後の A 環に由来すると考えられる。

酸加水分解生成物中, 中性部は PPC での検索の結果, β-(D)-glucose と一致し, 酸性部および中性部は各 1 モル相当生成された。このことは, KE-2 と同様, KE-2 もまた, monoglucoside 構造と理解される。

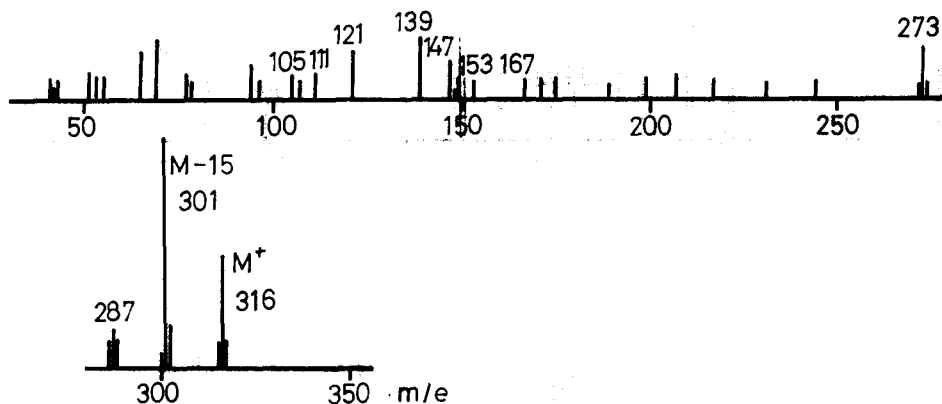


Fig. 8. Mass spectrum of 8-methoxy-3, 5, 7, 4'-tetrahydroxyflavone IIb

化合物 **IIa** は **I** のピリジン—無水酢酸との反応で得られた。元素分析および MS スペクトルから、**IIa** は $C_{36}H_{36}O_{19}$ (m/e 722 M^+) の分子式が与えられた。MS スペクトル中、 m/e 331, 169 および 109 のイオンピークは tetraacetylglucose oxonium ion およびこれより由来する 2 次フラグメントに相当する (第 9 図)。**IIa** の NMR スペクトルは次の各シグナルを与えた (第 10 図)。1.90 (3H), 1.98 (3H), 2.00 (3H) および 2.12 (3H) の各シングレットは糖のアセトキシプロトン、2.32 (3H), 2.37 (3H) および 2.45 (3H) の各ピークは flavonol 骨格の C_4' , C_7 および C_5 のフェノール性水酸基に由来するアセトキシプロトンを示す。5.05~5.32 (6H) のマルチプレットは糖 C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , C_6 の各プロトンに相当し、5.58 (1H, d, $J=7$ Hz) は糖 C_1 のプロトンに帰属される。これは糖 C_2 のプロトンと diaxial 構造による coupling に起因している⁹⁾。化合物 **Ia** の NMR スペクトル中で、このシグナルに相当するピークは 5.20 のブロードシグナルに重複している (第 7 図)。これは flavonol-7-0-glucoside と -3-0-glucoside との間での環境が異なることに帰因している結果であることを示す。この結果から、化合物 **II** の糖の結合位置は KE-1 と異なり、アグリコンの 3 位水酸基との間に存在していることになる。6.80 (1H) のシングレットは、アグリコンの C_6 のプロトンに帰属できるが、前述したように 5,7-置換した A 環の場合は C_6 および C_8 はダブルット ($J=2.5$ Hz) として存在するはずである。しかし、6.80 のシングレットは A 環上の C_8 が置換された構造から由来する。7.21 (1H), 7.30 (1H), 8.07 (1H) および 8.18 (1H) の各ピークは B 環上の C_3' , C_5' , C_2' および C_6' の各プロトンに相当する。また、3.98 (3H) のシングレットはメトキシルプロトンに相当する。

以上の結果、化合物 **II** は 8-methoxy-3, 5, 7, 4'-tetrahydroxyflavone-3-0- β -(D)-glucoside 構造をもつことになる。

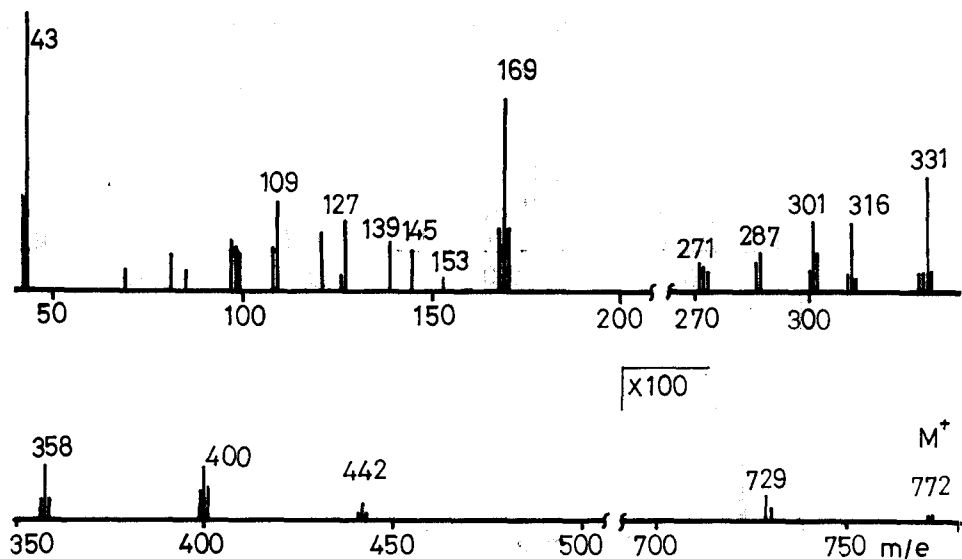


Fig. 9. Mass spectrum of KE-2 heptaacetate **IIa**

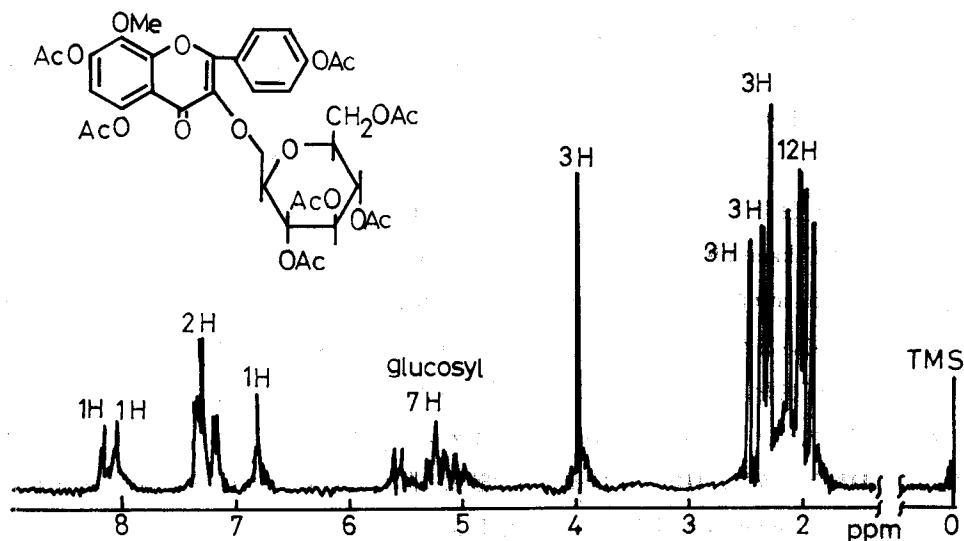


Fig. 10. NMR spectrum of KE-2 heptaacetate IIa

アグリコン **IIb** は, *Xanthoxylum acanthopodium* (Rutaceae) の種子から単離された tambuletin (herhacetin-8-methylether : 8-methoxy-3, 5, 7, 4'-tetrahydroxyflavone) と構造的に一致する⁵⁾。しかし, 最近, HARBORNE et al. により tambuletin は gossypetin-7 (or 8), 4'-dimethylether glucoside と修正された¹¹⁾。しかし, 構造 **II** に相当する配糖体ははまだ知られてない。

3.3 心材の Flavonoids

心材抽出物の TLC の結果は, 心材成分として少なくとも 8 種の物質の存在を確認し得た。この中, 7 種の化合物は単離することができた。

KE-3 (Ib) は, 材のアルコール抽出物中, エーテル可溶部に存在し, 飽和 NaHCO_3 に転溶する。シリカゲルカラムおよびポリアミドカラムからの溶出分をメタノールで再結し, 黄緑色針状晶, m. p. 286° , TLC R_f (D-I) 0.41, (D-IV) 0.54, として得られた。この物質は $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$ (m/e 286 M^+) の分子式をもち, FeCl_3 , Mg-HCl および Zn-HCl で, 緑かっ色, 淡赤色および陰性の結果を示した。UV スペクトルの $\lambda_{\text{max}}^{\text{OH}}$ は 268, 324 および 369 $\text{m}\mu$ にありフラボノール骨格の特徴を示し, AcONa , $\text{N}/10 \text{ NaOH}$ および AlCl_3 の存在下で深色移動をし, 5, 7, 4' 位に水酸基が置換している結果と一致する。IR スペクトルでは, $\nu_{\text{C=O}}$ が 1660 cm^{-1} に存在しフラボノール骨格を推定し得る。呈色反応およびスペクトルの挙動等は 3, 5, 7, 4'-tetrahydroxy pattern を支持し, 既知 kaempferol との混融試験で融点の降下は認められなかった。さらに, 以上の性状は KE-1 アグリコンのそれと一致し, **Ib** との混融試験でも融点の降下はなかった。従って, KE-3 の構造は **Ib** と決定された。

KE-4 は TLC における R_f 値で 0.41 (D-I) を示し kaempferol と一致し, シリカゲルカラムおよび preparative TLC での分離は困難である。しかし, ポリアミドカラム (溶媒: メタ

ノール)でKE-4は kaempferol に先行し溶出してくる。kaempferol との混晶を繰返しポリアミドカラムで分離し、メタノールで再結後、黄緑色針状晶, m. p. 272°, $C_{16}H_{12}O_7$, m/e 316 M^+ , として得られた。FeCl₃, Mg-HCl および Zn-HCl に対し, 黄緑かっ色, 淡赤色および陰性であり, フラボノール骨格の3位水酸基が遊離している結果と一致する。ビスシアゾ化ベチジンに対しては, とう色を呈し, kaempferol の赤紫かっ色とは明らかに異なる。これはKE-4のA環の部分構造が kaempferol の5,7-dihydroxyl pattern とは異なることを示す。AlCl₃存在下の $\lambda_{max}^{EtOH-AlCl_3}$ が 52 m μ 深色移動をするのは quercetin および kaempferol と同じ -CO-C₃-OH-部分構造をもっているからと思われる。IR スペクトルでは 1175, 1015 および 815 cm^{-1} に ν -置換フェニル核の存在を, 1138 および 1125 cm^{-1} にメトキシル基の存在を支持する。メトキシル基の存在は MS スペクトル m/e 301 (M^+-15) のイオンピークで証明された。以上の結果は KE-2 アグリコン **IIb** と一致し, **IIb** との混融試験で融点の降下は認められず, KE-4 は 8-methoxy-3,5,7,4'-tetrahydroxyflavone **IIb** の構造を有する。

KE-5 はアセトンで再結すると黄色針状晶 **III**; m. p. >300°, $C_{15}H_{10}O_7$, として得られた。FeCl₃, Metal-HCl での呈色反応はフラボノール構造を支持し, さらに UV スペクトルもこれを認めることができる。IR スペクトルの 1120, 1010, 895 cm^{-1} はベンゼンの1,3,4-置換体の存在を類推させる。TLC, UV, IR, MS (第11図)の挙動は既知 quercetin の結果と一致し, KE-5 は quercetin の構造を有する。

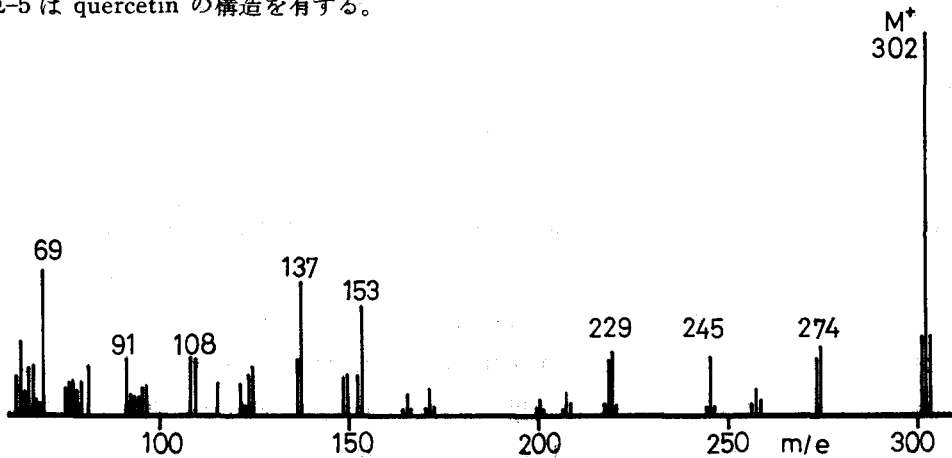


Fig. 11. Mass spectrum of KE-5 (Quercetin) **III**

KE-6 **IV** は TLC で R_f 値 0.32 (D-I) を示し, KE-8 の R_f 値 0.31 (D-I) と非常に接近している。D-IV では KE-6 の R_f 値は 0.35, KE-8 は 0.43 とかなり分離する。従って preparative TLC で分割して得た。FeCl₃, Mg-HCl および Zn-HCl ではとう赤色, 紫紅色および陰性の結果を与えた。TLC および呈色反応は既知 myricetin と一致した。しかし, 微量のため以後の精査はできなかった。

KE-7 は含水エタノールから再結すると淡かっ色針状晶 **VI**, m. p. 220° (decomp.), $C_{15}H_{12}O_6$,

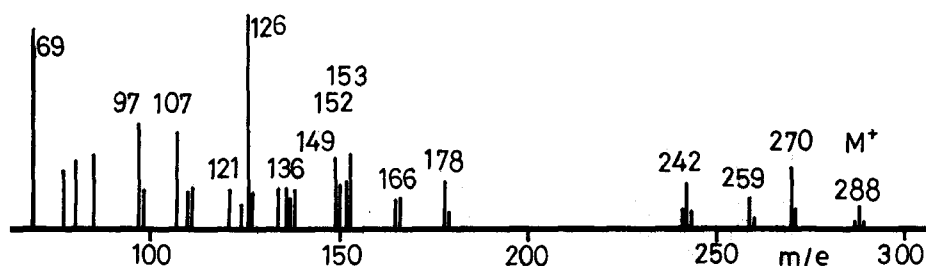


Fig. 12. Mass spectrum of KE-7 (Katsuranin) VI

m/e 288 M^+ , として得られた。FeCl₃, Mg-HCl および Zn-HCl で各々、紫かっ色、赤紫色および赤紫色を呈し, flavanone および flavanone の特徴を示し, UV スペクトルの $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 293 m μ もこれを支持する。IR スペクトルの 830~810 cm^{-1} の吸収帯は *p*-置換フェニールの部分構造に相当する。MS スペクトルは m/e 288 に分子イオンピークを与えるが, 一般的に flavanone 構造の M^+ は小さく, この結果も一致する。m/e 126 (base ion) は恐らくイオン・チャンバーの高温によるフロログルシノールフラグメントと理解され, biflavanone の MS スペクトル¹²⁾ との比較で支持される (第 12 図)。以上の結果は, 既知 katsuranin¹³⁾ と一致し, 混融試験で融点の降下は認められず, KE-7 は katsuranin と同定された。

KE-8 は KE-6 myricetin との混晶を preparative TLC で分割後, 含水アルコールより再結し, 淡褐色針状晶 **VII**, m. p. 224° (decomp.), C₁₅H₁₂O₇, として得られた。FeCl₃, Mg-HCl および Zn-HCl は緑かっ色, 赤紫色および赤紫色を呈し, UV スペクトルの $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ は 291 m μ を与へた。これは KE-7 と同様, flavanone 構造を支持する。FeCl₃ による呈色反応は KE-5 quercetin と同様, 緑かっ色を示し, B 環の vicinal 水酸基の存在に相当する。TLC および spectral の挙動は既知 taxifolin¹³⁾ と一致し, 混融試験で融点の降下は認められず, KE-8 は taxifolin VII と同定された。

KE-9 は, 無色針状晶 **VIII** として得られた。元素分析, MS スペクトルの結果より, C₁₅H₁₂O₈ (m/e 320 M^+) をもち, 240° で融解する。FeCl₃ で特徴的な紫色を呈し, B 環の 3', 4', 5' 水酸基置換構造を支持する。Metal-HCl で赤紫色を呈し, KE-7, KE-8 と同様, flavanone 骨格に相当する。このことは, UV スペクトルの吸収帯が 291 m μ に存在することからも理解される。IR スペクトルの 1130, 1095, 1045, 1030, 835 および 735 cm^{-1} の吸収帯は各々, *p*-置換もしくは対称 3 置換フェニール構造の存在を示唆する。MS スペクトルで m/e 320 は分子イオンピークを示し, m/e 126 (base ion) は KE-7 の場合と同様のフラグメントと推察される (第 13 図)。hexaacetate **VIIIa**, m. p. 174°, の NMR スペクトルから, 1 個のアルコール性水酸基, 5 個のフェノール性水酸基が確認された (第 14 図)。2.08 (3H) のシングレットは C₃ の水酸基, 2.31 (12H) のピークは C₇, C_{3'}, C_{4'}, C_{5'} 位の水酸基および 2.37 (3H) は C₅ の水酸基によるアセチルプロトンに帰属される。5.43 (1H, d, J=12Hz) および 5.62 (1H, d, J=12Hz) は各々, C₂ および C₃ の diaxial 構造によるプロトンを説明する⁹⁾。6.62 (1H, d, J=2Hz) および 6.81

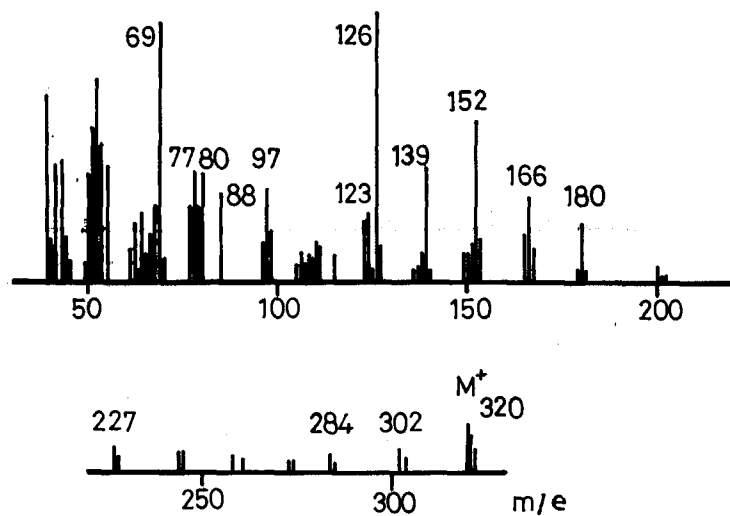


Fig. 13. Mass spectrum of KE-9 (Ampeloptin) VIII

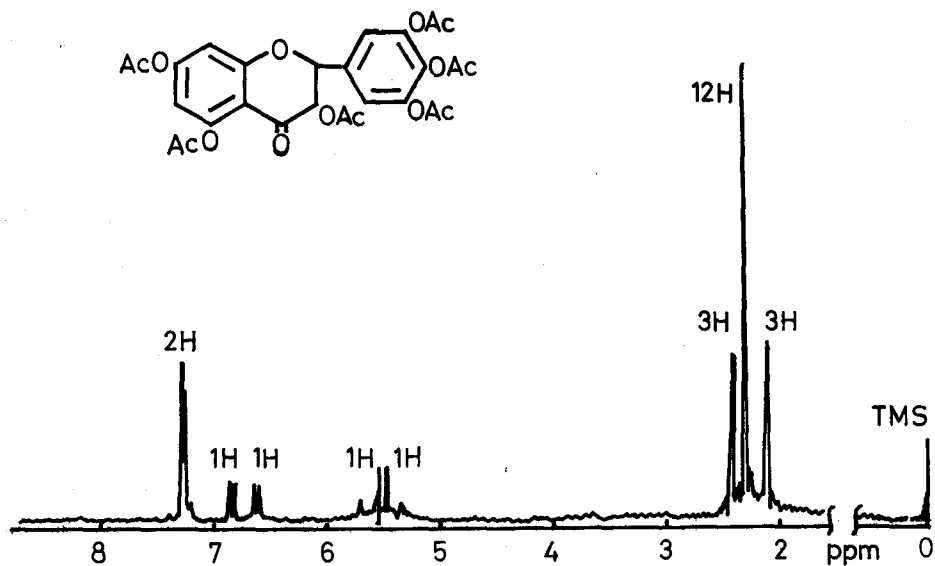


Fig. 14. NMR spectrum of KE-9 hexaacetate VIIIa

(1H, d, $J=2\text{Hz}$)の2個のダブルットはA環上の C_6 および C_8 のプロトンに由来し、7.25~7.26 (2H)の分裂したシングレットはB環の C_2' 、 C_6' のプロトンに帰属される。呈色反応、スペクトル挙動は全て、KE-8の構造が3, 5, 7, 3', 4', 5'-hexahydroxyflavanonol 即ち ampeloptin 構造を支持し、KE-8を ampeloptin と同定した。

KE-10 (V)は TLC 上 R_f 値 0.42 (D-I)を示し、単離されなかったが、既知 naringenin の挙動と一致し、KE-10は naringenin と推定された。

4. 結 言

カツラ材エタノール抽出物中には少なくとも10種のフラボノイドが確認された。辺材の主要成分として, kaempferol-7-O- β -(D)-glucoside および 8-methoxy-3,5,7,4'-tetrahydroxyflavone-3-O- β -(D)-glucoside が単離され, この flavonol glucoside は心材に全く確認されない。これに対し, 心材では, 辺材中の配糖体のアグリコンである kaempferol, 8-methoxy-3,5,7,4'-tetrahydroxyflavone をはじめ, flavonol の quercetin および myricetin, flavanonol の katsuranin, taxifolin および ampeloptin の7種の化合物が単離され, さらに TLC 上で flavanone の naringenin が確認された。

辺材成分の配糖体が心材化に伴い, いわゆる心材成分に変換されたとは, 今回の結果のみでは必ずしも強調されない。もし, 心材成分の多くの物質が辺材で配糖体の構造を有しているのであれば, さらに多く配糖体が辺材中に見出されなければならない。定量的知見は今後の課題であるが, 心材成分として TLC 上での観察では, taxifolin および ampeloptin が予期していたより著量に存在するようであり, katsuranin および flavonol 類が期待通りではなかった。辺材よりいまだ flavanonol glycoside が得られていないので, 辺材:配糖体-心材:そのアグリコンとの考え方は直接説明し得ない。心材成分中, flavonol-flavanonol の共存はよく知られており, カツラ材においてもこの関係は成り立つ。すなわち, kaempferol-katsuranin, quercetin-taxifolin および myricetin-ampeloptin であり, 化合物 IIb の還元体の存在が期待される。

植物の生長に伴い, 含有成分の水酸基置換が変化することが知られており¹⁴⁾, カツラ材の辺, 心材の間で部分構造の変換は可能であるが, 辺材の flavonol glycoside が心材化に伴い脱グルコシド化と同時に還元体の flavanonol への変換はいまだ知られていない。

辺材中, とくに S₀ 部位の比較的多い抽出量と辺材成分との関係も成分生成の問題に対する一つの課題となるであろう。定量的検索は分布および辺, 心材成分の変換にとくに関連し, 心材化に伴う辺材成分の挙動を解明する上に重要な課題である。

文 献

- 1) 笹谷宜志・寺沢 実・泉山 絃一: “北海道産材の試薬による着色試験(1)”; 日本木材学会北海道支部講演集 No. 2, 35 (1970).
- 2) HEGNAUER, R.: “Chemotaxonomie der Pflanzen III”, Birkhäuser Verlag. (1964).
- 3) 卯尾田秀隆・福島武吉・近藤民雄: “材幹中のマグネシウム塩酸反応陽性物質に関する研究. (第1報) カツラ材 (その1) 1新フラバノール Katsuranin について”; 農化誌 19, 467 (1943).
- 4) 笹谷宜志: “ヤナギのフラボノイドに関する研究”; 北大演報 24, 177 (1965).
- 5) “The Chemistry of Flavonoid Compounds” Edited GEISSMAN, T. A., The MacMillan Co. (1962).
- 6) BIEMANN, K., DEJONGH D. C., SCHNOES, H. K.: “Application of Mass Spectrometry to Structure Problems. XIII. Acetates of Pentoses and Hexoses”; J. Am. Chem. Soc., 85,

- 1763 (1963).
- 7) PEARL I. A. and DARLING, S. F.: "Mass Spectrometry as an Aid for Determining Structures of Natural Glucosides"; *Phytochem.* **7**, 831 (1968).
 - 8) MABRY, T. J., KAGAN, J. and RÖSLER, H.: "NMR Spectra of Trimethylsilyl Ethers of Flavonoid Glycosides"; *Phytochem.* **4**, 177 (1965).
 - 9) MABRY, T. J., MARKUAM, K. R. and THOMAS, M. B.: "The Systematic Identification of Flavonoids"; Springer-Verlag (1970).
 - 10) RÖSLER, H., RÖSLER, U., MABRY, T. J. and KAGAN, J.: The Flavonoid Pigment of *Opuntia lindheimeri*"; *Phytochem.* **5**, 189 (1966).
 - 11) HARBORNE, J. B., LEBRETON, P., COMBIER, H., MABRY, T. J. and HAMMAM, Z.: "The Structure of Tambuletin"; *Phytochem.* **10**, 883 (1971).
 - 12) PORTER, O. N. and BALDAS, J.: "Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds"; John Wiley & Sons, Inc., (1971).
 - 13) 出町秀也・寺沢 実・笹谷宣志: "カラマツ *Larix leptolepis* の成分 —心材のフェノール性物質について—"; 日本木材学会北海道支部講演集 No. 1, 57 (1968).
 - 14) SUTLER, A. and GRISEBACH, H.: "Biosynthesis of Flavonoids-XXXIV. Occurrence of the "NIH-SHIFT" in Flavonoid Biosynthesis"; *Phytochem.*, **8**, 101 (1969).

Summary

The purpose of this investigation is to determine the chemical nature and structure of phenolic constituents from the wood of *Cercidiphyllum japonicum* S. et Z. (Cercidiphyllaceae, Japanese name "Katsura"). As the results, two flavonol glucosides (KE-1 and KE-2) were isolated from ethyl acetate fraction of alcoholic extracts, and four flavonols (KE-3, KE-4, KE-5 and KE-6) and three flavanonols (KE-7, KE-8 and KE-9) were obtained from diethyl ether fraction of the same extracts, respectively. In addition, a flavanone naringenin (KE-10) was confirmed by thin layer chromatography. Two glucosides were the prominent compounds in the sapwood but could not be found in the heartwood. On the contrary, nine flavonoids were major components in the heartwood.

KE-1 (Kaempferol-7-O- β -D-glucoside) (I)

Compound I, m. p. 224.3°, $C_{21}H_{20}O_{11}$, is positive to diazo-reagents, ferric chloride and Mg-HCl, but negative to Zn-HCl test. The UV spectrum of KE-1 has absorption maxima at 271 m μ and 368 m μ which suffered no change by adding sodium acetate. The IR spectrum of I shows absorption bands at 3400 cm^{-1} originated in hydroxyl groups, 1640 cm^{-1} due to α, β -unsaturated carbonyl group, 1610 cm^{-1} attributed to an olefinic double bond, 1590 and 1510 cm^{-1} assigned to phenyl group and 830~810 cm^{-1} ascribed to *p*-substituted benzene ring. These results suggested that KE-1 had a flavonol skeleton with substituent at C₇ position.

On the hydrolysis with ethanolic hydrochloric acid, compound I yields a mole each of kaempferol and glucose.

The NMR spectrum of heptaacetate Ia of KE-1 with tetramethylsilane as an internal standard in deuterochloroform reveals the following signals: at 2.02 (12H), 2.30 (3H), 2.32 (3H), 2.40 (3H), 4.19 (3H, m), 5.20 (4H, m), 6.69 (1H, d, J=2Hz), 6.97 (1H, d, J=2Hz), 7.17 (1H), 7.24 (1H), 7.75 (1H) and 7.90 (1H) δ . It is obvious from the results of NMR spectrum of Ia that KE-1 contains two phenolic and five alcoholic hydroxyl

groups. One of alcoholic hydroxyl groups is assigned to that of C₃ position at flavonol structure. A broad signal at 5.20, overlapping C₁ and other protons of glucose, gives suggestion on the flavonol-7-O-glucoside. Furthermore, mass spectrum of **Ia** shows the molecular ion peak at m/e 742, and the prominent ion peaks at m/e 331, 169 and 109 attributing to tetraacetylglucose oxonium ion and its secondary fragments.

From the results of chemical and spectral feature of compound **I** and those of its derivatives, the structure of KE-1 is concluded to be kaempferol-7-O-β-(D)-glucoside **I**.

KE-2 (8-Methoxy-3, 5, 7, 4'-tetrahydroxyflavone-3-O-β-(D)-glucoside) (**II**)

Compound **II**, m. p. 163.5°, C₂₂H₂₄O₁₂, was one of typical components in the sapwood. It gives positive color reaction with diazo-reagents, ferric chloride, Mg-HCl and Zn-HCl tests. The UV spectrum of **II** shows absorption maxima at 269 mμ and 354 mμ, which these maxima are shifted to 278 mμ and 374 mμ by adding sodium acetate. It suggests the presence of a free hydroxyl group at C₇ position of flavonol structure. The IR spectrum of this compound indicates absorption bands at 3400 cm⁻¹ corresponded to hydroxyl groups, 1660 cm⁻¹ due to α, β-unsaturated carbonyl group, 1570 and 1510 cm⁻¹ showing the presence of phenyl nuclei and 840~810 cm⁻¹ originating from the 1, 4-substituted benzene ring. It may be considered from above results that KE-2 has flavonol skeleton with substituted hydroxyl group at C₃ position. On the acid hydrolysis as in the case of compound **I**, KE-2 gives a mole each of glucose and aglycone **Iib**, m. p. 268° (decomp.), C₁₆H₁₂O₇, m/e 316 M⁺. Furthermore, this compound **Iib** yields *p*-hydroxybenzoic acid by alkali fussion. From the results of chemical and spectral feature of **Iib**, aglycone **Iib** appears to be 8-methoxy-3, 5, 7, 4'-tetrahydroxyflavone.

The NMR spectrum of heptaacetate **Iia** of KE-2 shows the following signals: at 1.90 (3H), 1.98 (3H), 2.00 (3H), 2.13 (3H), 2.32 (3H), 2.37 (3H), 2.45 (3H), 3.98 (3H), 5.05~5.32 (6H, m), 5.58 (1H, d, J=7Hz), 6.80 (1H), 7.21 (1H), 7.30 (1H), 8.07 (1H) and 8.18 (1H) δ. Four singlets at 1.90~2.12 indicate twelve protons of alcoholic acetoxy groups and three singlets at 2.32~2.45 correspond to nine protons of phenolic acetoxy groups at flavonol skeleton. A multiplet at 5.05~5.32 attributes to six protons at C₂~C₆ of glucosyl moiety and a doublet at 5.58 (J=7Hz) originates from a proton at C₁ position of glucose. The C₁ proton of sugar in β-linked flavonoid glucosides appears usually as a doublet coupling with C₂ proton of sugar, having a coupling constant of about 7Hz. It, therefore, can be understood that KE-2 has a structure with glycoside linkage at C₃ position in flavonol skeleton. A singlet at 6.80 is due to a proton at C₆ position of flavonol nucleus. This singlet at 6.80 elucidates that C₈ position of flavonol moiety is substituted with alkyl or alternative group. Other signals at 7.21, 7.30, 8.07 and 8.18 are due to aromatic protons at flavonol structure. A singlet at 3.98 is caused by methoxyl group, and the existence of this group is confirmed from the result that the mass spectrum of KE-2 aglycone **Iib** revealed a prominent ion peak (M⁺-15, base ion) at m/e 301.

The mass spectrum of compound **Iia** shows the molecular ion peak at m/e 772, and the conspicuous ion peaks at m/e 331, 169 and 109 corresponding to tetraacetylglucose oxonium ion and its secondary fragments.

Finally, KE-2 is concluded to be 8-methoxy-3, 5, 7, 4'-3-O-β-(D)-glucoside **II**.

Flavonoids in the heartwood

By means of column chromatography and preparative thin layer chromatography, four flavonols and three flavanonols were isolated from diethyl ether fraction of alcoholic extracts. The UV, IR, NMR and mass spectra, color reactions, chromatographic behaviours and the mixed melting point of each flavonoids were compared with authentic specimens. Consequently, **KE-5** and **KE-6** are identified to be quercetin **III** and myricetin **IV**, respectively. The chemical and spectral features of **KE-3** agreed with those of an authentic specimen of kaempferol. The mixed melting point with an authentic kaempferol and aglycone **Ib** of **KE-1** was undepressed. **KE-3 (Ib)**, therefore, is concluded to be kaempferol.

The mass spectrum of **KE-4**, m. p. 272°, $C_{16}H_{12}O_7$, shows the molecular ion peak at m/e 316 and a prominent ion peak (base ion) at m/e 301 due to (M^+-15) suggesting the existence of methoxyl group in its structure. The results of color reactions with ferric chloride, bisdiazotized benzidine and metal-HCl, and spectral behaviour of **KE-4** agree very well with those of aglycone **Iib** of **KE-2**. Furthermore, the mixed melting point with compound **Iib** shows no depression. These results reasonably lead to the conclusion that **KE-4** is 8-methoxy-3, 5, 7, 4'-tetrahydroxyflavone.

KE-7, **KE-8** and **KE-9** discolor to purple red with Zn-HCl whereas four flavonols (**KE-3**~**KE-6**) show no change or a faint color. This discoloration is a characteristic of flavanones or flavanonols. From the results of color reactions, chromatographic behaviours, UV, IR, NMR and mass spectra for **KE-7**, m. p. 214°, and **KE-8**, m. p. 224°, these compounds agreed with those of katsuranin and taxifolin. The mixed melting points with these authentic specimens are undepressed. Finally, **KE-7 VI** and **KE-8 VII** are identified to be katsuranin and taxifolin.

The molecular formula of **KE-9 VIII**, m. p. 240°, may be written as $C_{15}H_{12}O_8$ from the results of elemental analysis and the mass spectrum which reveals the molecular ion peak at m/e 320. The NMR spectrum of hexaacetate **VIIIa** of **KE-9** shows an alcoholic and five phenolic hydroxyl groups. Two doublets at 5.47 (1H, d, $J=12$ Hz) and 5.56 (1H, d, $J=12$ Hz) are attributed to two protons of diaxial form at C_2 and C_3 position in flavanonol structure. Together with other chemical nature, above results clearly support that **KE-9** is ampeloptin 3, 5, 7, 3', 4', 5'-hexahydroxyflavanone.