



Title	カラマツの抽出成分に関する研究：辺材のフェノール成分
Author(s)	竹原, 太賀司; TAKEHARA, Takashi; 笹谷, 宜志 他
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 36(3), 681-693
Issue Date	1979-11
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/21021
Type	departmental bulletin paper
File Information	36(3)_P681-693.pdf



カラマツの抽出成分に関する研究^{*,**}

辺材のフェノール成分

竹原太賀司^{***} 笹谷 宜志^{***}

Studies on the Extractives of Larch^{*,**}

Phenolic Constituents from Sapwood of *Larix leptolepis* GORD.

By

Takashi TAKEHARA^{***} and Takashi SASAYA^{***}

目 次

1. 緒 言	681
2. 実 験	682
2-1 抽出及び分離	682
2-2 物質 I~VII の単離	683
2-2-1 辺材のフラボノイド (物質 I, II, III)	683
2-2-2 物 質 IV	684
2-2-3 辺材のリグナン類 (物質 V, VI, VII)	684
3. 結果及び考察	685
3-1 Taxifolin I, Katsuranin II および Naringenin III	686
3-2 Coniferyl aldehyde IV	686
3-3 Lignan 類—Pinoresinol V, Lariciresinol VI 及び Seco-isolariciresinol VII	687
4. 結 言	691
文 献	691
Summary	691

1. 緒 言

カラマツの抽出成分, 特に心材のフェノール成分は従来より基礎的, 並びに応用的分野の研究の対象となってきた。北海道産カラマツ *Larix leptolepis* GORD. の心材のフェノール成分

* 1979年1月31日受理

** 内容の一部は第28回日本木材学会大会で発表した(名古屋, 1978).

A part of this paper was presented at the 28th Annual Meeting of the Japan Wood Research Society at Nagoya, April 1978.

*** 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.

はフラボノイドの taxifolin が主成分と考えられ、さらに katsuranin, quercetin, kaempferol が共に存在しており¹⁾、その樹幹内での半径方向の分布は、心辺材の境界の心材側で急激に増加する傾向を示している²⁾。これら成分の樹幹内での生合成と心材化との関連は、甚だ関心の あるところであるが、十分に解明されてはいない。

既に心材のアルコール抽出物中、エーテル可溶部について、定性、定量的知見が得られているが、辺材のアルコール抽出物のエーテル可溶部に含有される成分が、心材のそれとどのような関連を示すか、また心材化に伴って、いかなる化学変化を受けるかは、大いに興味のある問題である。

この見地から、前報に引き続き、辺材のアルコール抽出物中エーテル可溶部を対象に検索を行なった。その結果、3種のフラボノイド、及び4種のフェニルプロパン誘導体を得た。

本研究を行なうにあたり、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甚なる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で測定し、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 95% エタノール溶液、及びアルカリ溶液、また必要に応じ金属塩の存在下で測定し、赤外線 (IR) 吸収スペクトルは 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 R-22 及び JEOL PS-100 high resolution NMR spectrometer により測定し、質量 (MS) スペクトルは Hitachi K-53 GC-RMS-4 及び JEOL JMS-D300 を用いて測定した。薄層クロマトグラフィー (TLC) はシリカゲル (Kieselgel GF₂₅₄ 60) で作層し、用いた展開溶媒は D-1 (トルエン:ギ酸エチル:ギ酸=5:4:1) で、発色剤として、塩化第二鉄 FeCl₃、ジアゾ化スルファニル酸 DSA、ジブロムキノロンクロロイミド DBQ、2, 4-ジニトロフェニルヒドラジン 2, 4-DNHP、50% H₂SO₄、及び紫外線ランプを使用した。カラムクロマトグラフィーの担体にはシリカゲル (Wakogel C-200) および Sephadex LH-20 を用いて行なった。調製 TLC およびカラムクロマトグラフィーには次の溶媒を用いた。CHCl₃:MeOH=25:1 (D-2); benzene:AcOEt=10:1 (D-3-1), 8:1 (D-3-2), 5:1 (D-3-3), 2:1 (D-3-4); benzene:acetone=15:1 (D-4); CHCl₃:MeOH=90:1 (D-5); n-hexane:acetone=2:1 (D-6); n-hexane:AcOEt=2:3 (D-7)。

2-1 抽出及び分離

供試木 I (樹齢 47 年, 胸高直径 21 cm, 樹高 20.7 m) 及び II (樹齢 47 年, 胸高直径 25 cm, 樹高 19.5 m) は北海道大学苫小牧地方演習林で各々, 昭和 50 年, 52 年に伐採したものである。いずれも辺材のみをマッチ軸状に細片化し, Willey mill で粉碎し, 2 mm スクリーンを通過し

たものを試料とした。

試料 I (2.5 kg) を大型抽出筒に詰め、メタノールを用い、72 時間室温で抽出しこれを 3 回繰り返した。合した抽出液は窒素気流中減圧下で濃縮し、得られた抽出物 (50.4 g; 2.1%) は Fig. 1 に示すように分別した。試料 II (7.1 kg) は抽出溶媒を 95% エタノールに変え、試料 I の場合と同様の操作をし、得られた抽出物 (91.2 g; 1.4%) は Fig. 1 に従い分別した。アルコール抽出物中エーテル可溶部は共に、全抽出物に対し 26.6% であった。

2-2 物質 I~VII の単離

試料 I より得られたエーテル可溶部の 5 g をシリカゲルカラム (3.7×73 cm) で benzene-AcOEt 系の溶媒を用い、順次 AcOEt の割合を高めながら溶出した。溶出液は 30 ml ずつ分取し TLC で検索しながら、No. 98~104 (D-3-1), No. 320~380 及び No. 381~500 (D-3-2), No. 731~1455 (D-3-3) の 4 フラクションを得た。

次に試料 II からのエーテル可溶部 10 g を Sephadex LH-20 カラム (4.5×104 cm) で溶出溶媒としてアセトンを用いゲルろ過を行なった。溶出液は 30 ml ずつ 85 フラクションを分取し TLC で検索しながら No. 26~55, No. 56~65, No. 66~78 及び No. 79~85 の 4 フラクションに分別した。これを 2 回繰り返す、各フラクション毎に合した。

2-2-1 辺材のフラボノイド (物質 I, II, III)

物質 I は試料 I エーテル可溶部のシリカゲルカラム分別物 No. 731~1455 を集め、溶媒を留去し、熱水より再結晶を繰り返して無色針状晶として得た (104 mg)。m.p. 234~236°C, TLC (D-1); R_f 0.38, $FeCl_3$: 暗紫色, DSA: 黄色. UV λ_{max}^{EtOH} nm (log ϵ): 290 (4.68), 337 (sh), $\lambda_{max}^{EtOH-NaOAc}$ nm: 290 (sh), 330. IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3400, 1640, 1600, 1525, 1280, 1165, 1080, 1020, 1000, 860, 825. MS (m/e): 304 (M^+), 286, 275, 258, 166, 153 (base ion), 152, 150, 126, 123. NMR (60 MHz, $\delta_{ppm}^{(CD_3)_2CO}$): 4.55 (1H, d, $J=12$ Hz), 5.00 (1H, d, $J=12$ Hz), 5.92 (2H, m), 6.85 (2H, s), 7.03 (1H, m).

物質 II は同じカラムによる分別物 No. 320~380 を集め、溶媒を留去して得られた粗結晶



(): Percentage to MeOH extracts

Fig. 1. Separation scheme of extracts from sapwood of *Larix leptolepis* GORD.

を熱水から再結晶を行ない、無色針状晶として得た (28 mg)。m.p. 225~227°C. TLC (D-1); *R_f* 0.43, FeCl₃: 橙赤色, DSA: 黄色. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 292 (3.90), 332 (sh), $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-NaOAc}}$ nm: 285 (sh), 329. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3400, 1640, 1600, 1520, 1280, 1165, 1080, 1020, 1000, 830, 805. MS (m/e): 288 (M⁺), 270, 259, 242, 165, 153 (base ion), 149, 136, 134, 126, 107. NMR (60 MHz, $\delta_{\text{ppm}}^{(\text{CD}_3)_2\text{CO}}$): 4.60 (1H, d, J=12 Hz), 5.02 (1H, d, J=12 Hz), 5.95 (2H, m), 6.88 (2H, d, J=9 Hz), 7.32 (2H, d, J=9 Hz).

物質 III は試料 II のエーテル可溶部の Sephadex LH-20 カラムによる分別物 No. 66~78 より得られた。この分別物 (1.1 g) をシリカゲルカラム (2.7×54 cm) を用い benzene: AcOEt (=7:1~1:2) を溶出溶媒とし, 300 ml ずつ分取した。溶出液は TLC (D-1) で検索し, *R_f* 値が 0.54 に主要なスポットを含むクラクション (初めの 300 ml) の溶媒を留去して得た粗分別物 (32 mg) を更にシリカゲルカラム (1.1×20 cm, D-4) を用い, 精製した。溶出液は 10 ml ずつ集め, 上記スポットを含む No. 14~20 をまとめ, 溶媒を留去し, 得られた粗結晶を 95% EtOH から再結晶を行ない無色針状晶として得た (8 mg)。m.p. 249~250°C. TLC (D-1); *R_f* 0.54. FeCl₃: 暗紫色, DSA: 黄色. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 290 (4.30), 334 (sh), $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-NaOAc}}$ nm (log ϵ): 284 (sh), 328 (4.32), $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-NaOMe}}$ nm (log ϵ): 246 (4.32), 324 (4.39), $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-AlCl}_3}$ nm (log ϵ): 301 (4.18). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3300, 1640, 1605, 1520, 1315, 1260, 1180, 1160, 1085, 1015, 890, 830. MS (m/e): 272 (M⁺), 179, 166, 153 (base ion), 120, 107.

2-2-2 物質 IV

試料 I のエーテル可溶部のシリカゲルカラム分別物 No. 98~104 を集め, 溶媒を留去し, クロマトグラフ的に単一の黄色油状物として得た (14 mg)。TLC (D-1); *R_f* 0.62. dinitrophenylhydrazine: 黄色, phloroglucinol-HCl: 赤紫色. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm: 342, $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-NaOH}}$ nm: 421. MS (m/e): 178 (M⁺). NMR (60 MHz, $\delta_{\text{ppm}}^{\text{DCl}_3}$): 3.92 (3H, s), 6.52 (1H, dd, J=8, 16 Hz), 6.9~7.2 (3H, m), 7.38 (1H, d, J=16 Hz), 9.62 (1H, d, J=8 Hz).

2-2-3 辺材のリゲナン類 (物質 V, VI, VII)

物質 V は試料 I のエーテル可溶部のシリカゲルカラム分別物 No. 381~500 から得た粘稠物を preparative TLC (D-2) で *R_f* 値が 0.47 の部分を 95% EtOH で溶出し, 淡かっ色粉末として得た (41 mg)。TLC (D-1); *R_f* 0.49. DSA: 赤かっ色, DBQ: 青色. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 232 (4.06), 281 (3.64). MS (m/e): 358 (M⁺), 327, 205, 163, 152, 151 (base ion), 137, 131. 物質 V 21 mg を常法に従いアセチル化し, MeOH から再結晶を行ない, 無色針状晶として 19 mg のジアセテートを得た。m.p. 164~165°C. NMR (60 MHz, $\delta_{\text{ppm}}^{\text{DCl}_3}$): 2.30 (6H, s), 3.09 (2H, m), 3.84 (6H, s), 3.90~4.40 (4H, m), 4.80 (2H, d, J=4 Hz), 6.97 (6H, m).

物質 VI は試料 II のエーテル可溶部の Sephadex LH-20 カラムの No. 26~55 溶出部より得られた。この溶出部 (ca. 8 g) をシリカゲルカラム (3.7×57 cm, D-3-4) で 300 ml ずつ溶出し, 10 クラクションに分別した。TLC (D-1) で *R_f* 値が 0.37 に主要なスポットを含むフラク

シオン No. 5 (360 mg) をシリカゲルカラム (1.2×42 cm, D-5) を用い溶出した。溶出液は 15 ml ずつ分取し, 上記スポットを含むフラクション No. 12~25 を集め, 更に同径のカラム (D-6) で再クロマトグラフィーを行なった。溶出液を 10 ml ずつ分取し, No. 16~23 フラクションをシリカゲルカラム (1.1×20 cm, D-7) で精製し, クロマトグラフ的に単一の無色粉末として 62 mg 得た。TLC (D-1): R_f 0.37. DSA: 赤かっ色, DBQ: 青色. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 230 (4.31), 281 (3.99), $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-NaOH}}$ nm (log ϵ): 232 (4.26), 250 (4.26), 287 (3.98), 297 (sh). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400, 1600, 1510, 1465, 1380, 1270, 1150, 1115, 1025, 945, 850, 810. MS (m/e): 360.1579 (M^+ : $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$ calcd. for 360.1573), 236, 194, 175, 151, 137 (base ion). NMR (100 MHz, $\delta_{\text{ppm}}^{(\text{CD}_3)_2\text{CO}}$): 2.3~3.0 (4 H, m), 3.6~4.0 (4 H, m), 3.80 (6 H, s), 4.79 (1 H, d, $J=6$ Hz), 6.60~6.82 (6 H, m)

物質 VI 22 mg をアセチル化し 21 mg のトリアセテートを得た。NMR (100 MHz, $\delta_{\text{ppm}}^{\text{CDCl}_3}$): 2.05 (3H, s), 2.33 (6H, s), 2.5~3.0 (4H, m), 3.85 (3H, s), 3.88 (3H, s), 4.0~4.5 (4H, m), 4.90 (1H, d, $J=6$ Hz), 6.7~7.1 (6H, m).

物質 VII は物質 VI と同様に試料 II のエーテル可溶部より得られた。フラクション No. 9 (325 mg) をシリカゲルカラム (1.2×41 cm, D-5) により更に 3 フラクション (No. 9-1~9-3) に分別し, TLC (D-1) で R_f 値が 0.36 にスポットを示すフラクション No. 9-2 を同径のシリカゲルカラム (D-3-3) で再クロマトグラフィーを行なった。溶出液を 10 ml ずつ分取し, 上記スポットを含む No. 16~27 をまとめ, 酢酸エチルから再結晶を行ない, 無色針状晶として 35 mg 得た。m.p. 114.5~116°C, TLC (D-1): R_f 0.36. DSA: 赤紫色, DBQ: 青色. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 228 (4.16), 282 (3.82), $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH-NaOH}}$ nm (log ϵ): 230 (4.14), 247 (sh), 288 (3.81), 302 (sh). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3420, 1600, 1515, 1470, 1450, 1430, 1385, 1270, 1155, 1125, 1040, 840. MS (m/e): 362.1731 (M^+ : $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_6$, calcd. for 362.1729), 344, 137 (base ion). NMR (60MHz, $\delta_{\text{ppm}}^{(\text{CD}_3)_2\text{CO}}$): 1.6~2.2 (2H, m), 2.63 (4 H, broad d, $J=7$ Hz), 3.59 (4 H, m), 3.72 (6 H, s), 6.38~6.77 (6 H, m). 物質 VII 20 mg をアセチル化し 20 mg のテトラアセテートを得た。NMR (60 MHz, $\delta_{\text{ppm}}^{\text{CDCl}_3}$): 1.9~2.4 (2 H, m), 2.03 (6 H, s), 2.26 (6 H, s), 2.65 (4 H, broad d, $J=7$ Hz), 3.69 (6 H, s), 3.89~4.36 (4 H, m), 6.46~6.89 (6 H, m).

3. 結果及び考察

カラマツ辺材のメタノール, エタノール抽出物は各々 2.1%, 1.4% とかなり溶媒による差異が認められた。しかし, いずれも既に報告されている³⁾ 辺材メタノール抽出物 4.3% よりはかなり低い値を示している。メタノール抽出物の *n*-ヘキサン, エーテル, 酢酸エチル, 及びメチルエチルケトンでの溶媒による分別は各々, 0.6%, 0.6%, 0.1%, および 0.1% の可溶部を与えた。メタノール抽出物中のエーテル可溶部は全抽出物に対し 26.6% を占めエタノール抽出物のエーテル可溶部 26.5% と同程度の割合を占めている。

3-1 Taxifolin I, Katsuranin II 及び Naringenin III

物質 I, II, III は辺材エーテル可溶部より各々融点が 234~236°C, 225~227°C 及び 249~250°C の無色針状晶として得られた。TLC (D-1) での R_f 値はそれぞれ 0.38, 0.43, 0.54 を示し $FeCl_3$ で各々、暗紫色、橙赤色及び暗紫色を呈する。UV スペクトルは λ_{max} をそれぞれ 290 nm, 292 nm, 290 nm に示し、IR スペクトルでは ν_{max} を 3400 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} にそれぞれ水酸基、共役ケトンの吸収を示すことから、物質 I~III がフラバノン骨格を有することが示唆される。

物質 I の NMR スペクトルは 4.55 ppm と 5.00 ppm に各々 1H 分のダブルット ($J=12\text{ Hz}$) を示すことから 3 位に水酸基を有することが明らかとなり、またその結合定数から C_2C_3 位のプロトンの立体配置は *trans*-*diaxial* であることが示唆される。また 5.92 ppm (2H, m), 6.85 ppm (2H, s) 及び 7.03 ppm (1H, m) の各シグナルは、それぞれ A 環の 6, 8 位, B 環の 2', 6' 位及び 5' 位のプロトンに帰属される。マスペクトルは m/e 304 に分子イオンピークを、 m/e 153 (base ion), 126, 123 にフラボノイド骨格に特有な RDA 解裂によるフラグメントイオンの存在を示している。

物質 II の NMR スペクトルも特徴的な 2 つのダブルット ($J=12\text{ Hz}$) を 4.60 ppm と 5.02 ppm に示す⁴⁾。これは物質 I の場合と同様、フラバノール骨格の C_2C_3 位におけるプロトンの立体配置が *trans*-*diaxial* であることを示すものである。更に 6.88 ppm と 7.32 ppm の各々 2H 分のダブルット ($J=9\text{ Hz}$) はベンゼン 1, 4-置換構造に由来する B 環の 3', 5' 位及び 2', 6' 位プロトンに帰属される。マスペクトルは m/e 288 に分子イオンピークを、 m/e 153 に base ion を示す。 m/e 153 は物質 I と同様、RDA 解裂の結果のフラグメントと考えられ m/e 107 は *p*-hydroxyphenyl 構造から由来したフラグメントである。

一方、物質 III のマスペクトルは m/e 272 に分子イオンピークを示し、特徴的なフラグメントイオンピークを m/e 153 (base ion) 及び m/e 107 に与える。前者はフラボノイド骨格の RDA 解裂により、また後者は *p*-hydroxyphenyl 構造から由来したものである。

これら物質 I, II, III の分析結果は既知 taxifolin, katsuranin 及び naringenin のそれとよく一致し、標品との混融試験でいずれも融点降下を示さないことから各々 taxifolin, katsuranin 及び naringenin と同定した。

3-2 Coniferyl aldehyde IV

黄色油状物として得られた物質 IV は、2, 4-ジニトロフェニルヒドラジン、及びフロログルシノール-塩酸反応とともに陽性であり、その UV スペクトルは λ_{max} を 342 nm に示す。すなわち、呈色反応からアルデヒド基の存在が、また UV スペクトルから、その構造中にフェニルプロペニルのような共役単位の存在が示される。物質 IV の NMR スペクトルを Fig. 2 に示した。呈色反応から示唆されたアルデヒド基の存在は 9.62 ppm のダブルット ($J=8\text{ Hz}$) からも支持される。また 6.52 ppm の 1H 分のダブル-ダブルット ($J=8, 16\text{ Hz}$) はアルデヒド基に隣接するオレフィンプロトンに、7.38 ppm の 1H 分のダブルット ($J=16\text{ Hz}$) は芳香環に隣接する

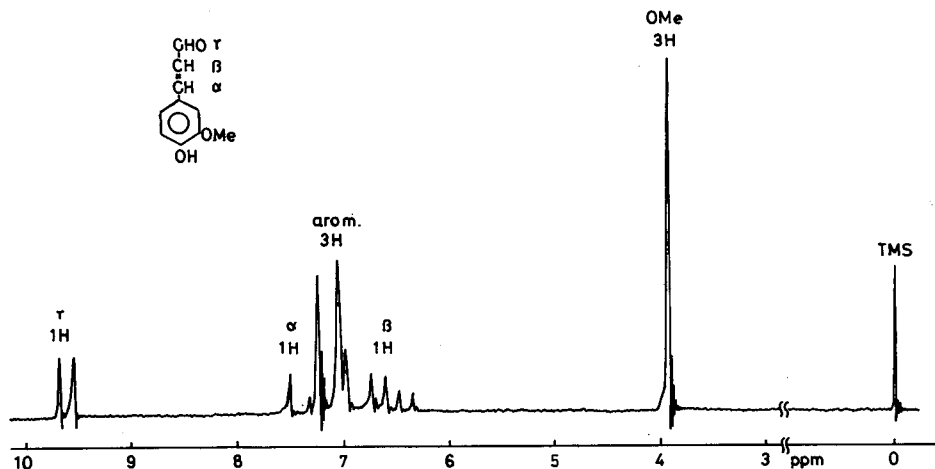


Fig. 2. ¹H-NMR spectrum of coniferylaldehyde.

オレフィンプロトンに、それぞれ帰属される。マススペクトルは分子イオンピークを m/e 178 に示す。これらの結果は物質 IV が coniferyl aldehyde であることを示し、標品との TLC での比較でも R_f 値、呈色反応が一致することから物質 IV を coniferyl aldehyde と同定した。なお、二つのオレフィンプロトンの結合定数から二重結合のまわりのプロトンの配置は *trans* と考えられる。

3-3 Lignan 類-Pinoresinol V, Lariciresinol VI 及び Seco-isolariciresinol VII

物質 V の UV スペクトルは λ_{max} を 281 nm に示し、側鎖飽和のベンゼノイド構造が推測される。その diacetate の NMR スペクトルを Fig. 3 に示す。2.30 ppm の 6H 分のシングレ

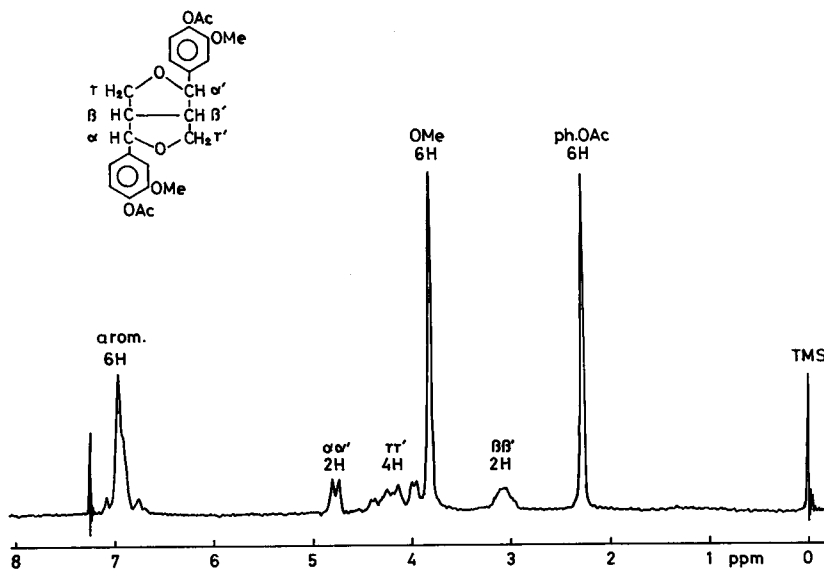


Fig. 3. ¹H-NMR spectrum of pinoresinol diacetate.

ットは2つのフェノール性アセトキシルプロトンに、3.84 ppmの6H分のシングレットは2つのメトキシル基に帰属される。3.09 ppmのマルチプレットは2つの3級炭素上の2Hに、4.80 ppmのダブルット ($J=4$ Hz) は芳香核に隣接する炭素上の2Hにそれぞれ帰属される。3.90~4.40 ppmの4H分のマルチプレットはエーテル結合しているメチレンプロトンに帰属される。このことは3.09 ppmのマルチプレットを照射すると3.90~4.40 ppmのマルチプレット、及び4.80 ppmのダブルットが変化することからも支持される。NMRスペクトルの結果は物質Vが tetrahydrofurofuran の部分構造を有することを示し、側鎖プロトンによるシグナルの化学シフトは pinoresinol のそれとよく一致する。また物質Vのマススペクトル (Fig. 4) は m/e 358 に分子イオンピークを有し、この解裂パターンは pinoresinol の構造をよく説明し得る⁵⁾。これらの結果及び既知 pinoresinol との TLC 上での比較で、その R_f 値、呈色反応が全く一致することから物質Vを pinoresinol と同定した。

物質VIのUVスペクトルは λ_{max} を281 nmに示し、物質Vと同様、側鎖飽和のベンゼノイド構造が示唆される。VIの triacetate のNMRスペクトル (Fig. 5) は2.05 ppmに1つのアルコール性アセトキシルプロトンに帰属される3H分のシングレットを、2.33 ppmに2つのフェノール性アセトキシルプロトンに帰属される6H分のシングレットを示し、また3.85 ppmと3.88 ppmに、2つのメトキシル基に帰属されるそれぞれ3H分のシングレットを示す。2.5~3.0 ppmの4H分のマルチプレットはベンジルプロトン (2H) 及び2つの3級炭素上のプロトンに帰属され、4.0~4.5 ppmの4H分のマルチプレットは末端カルビノールに由来する2H、及びエーテル結合したメチレンプロトンに帰属される。4.90 ppmの1H分のダブルット ($J=6$ Hz) は芳香核に隣接する α -エーテル炭素上のプロトンに帰属される。この結果から物質VIは、その構造中に tetrahydrofuran 骨格を有する lariciresinol であることが示され、またマ

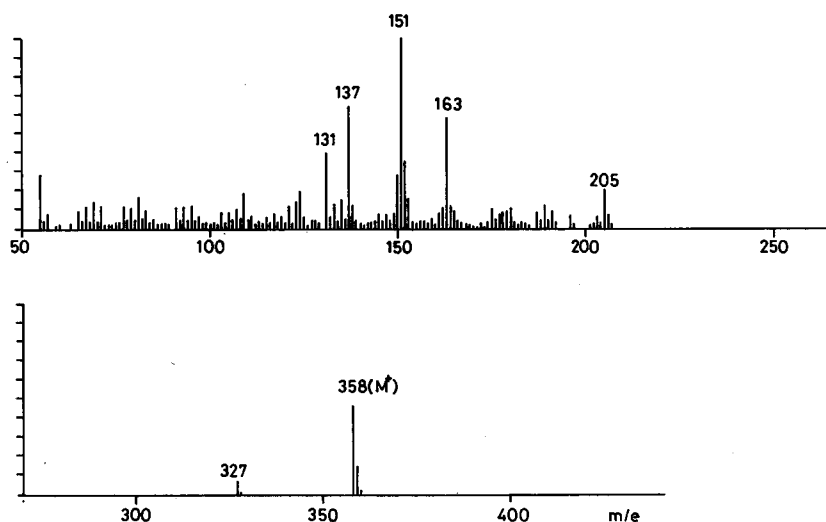


Fig. 4. Mass spectrum of pinoresinol.

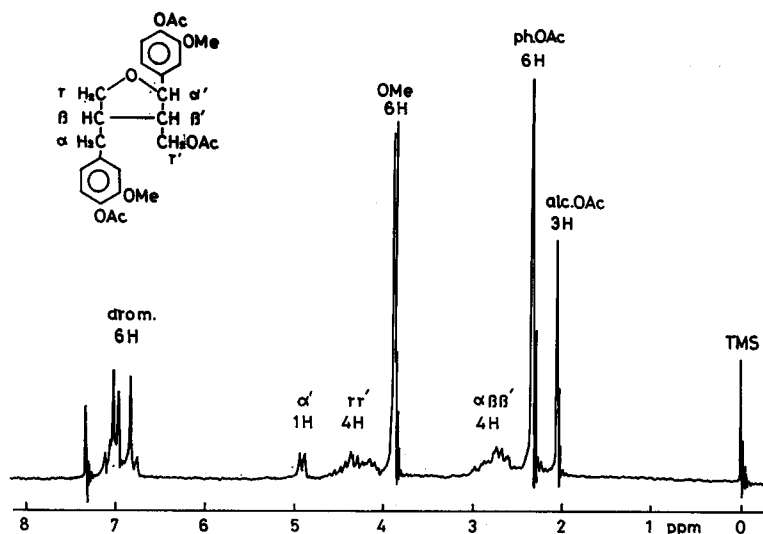


Fig. 5. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of lariciresinol triacetate.

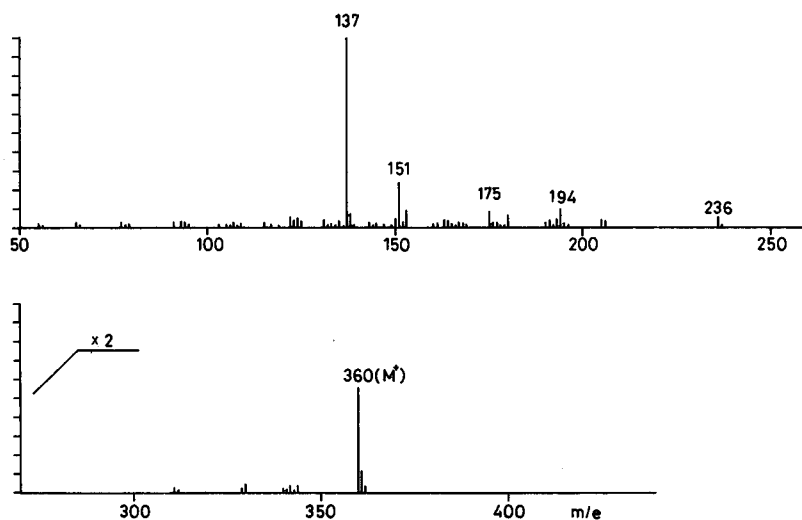
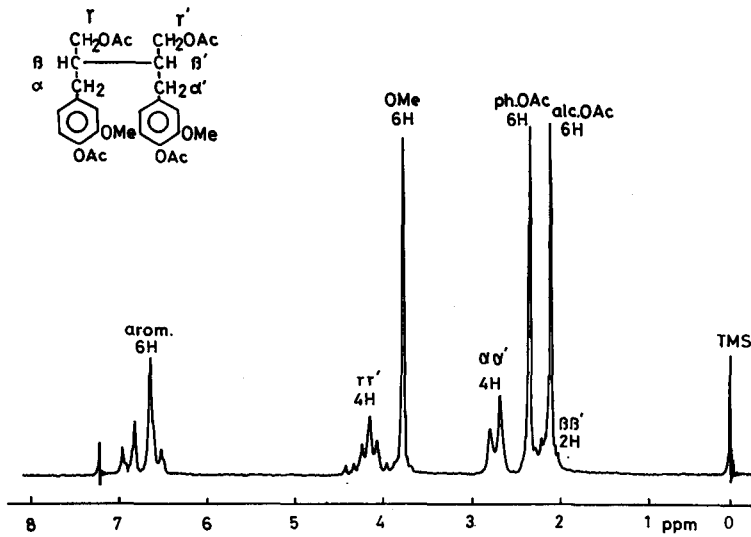
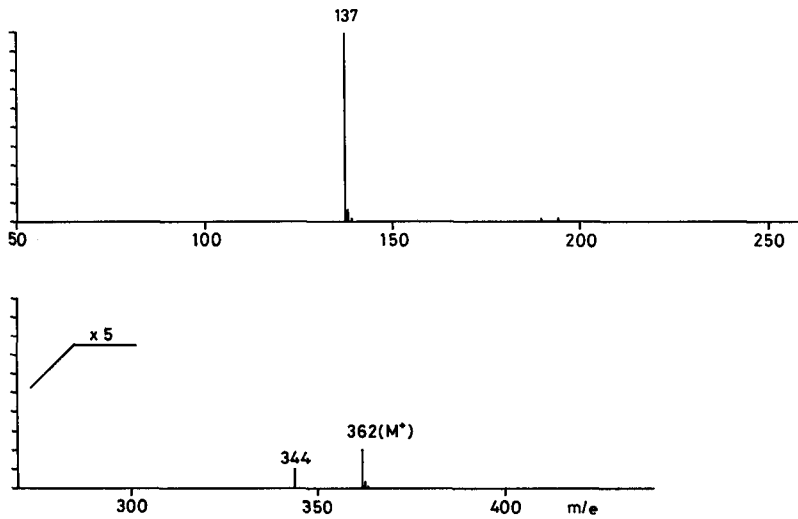


Fig. 6. Mass spectrum of lariciresinol.

スペクトル (Fig. 6) の結果もこの構造を支持する。既知 lariciresinol と TLC 上で R_f 値、呈色反応とも一致し、また IR スペクトルも完全に一致し、物質 VI を lariciresinol と同定した。なお、カラマツからの lariciresinol は *Larix decidua* の樹皮、及び材の滲出樹脂から単離されている⁶⁾。

物質 VII の UV スペクトルも λ_{max} を 282 nm に示し、物質 V, VI と同様、側鎖飽和のベンゼノイド構造が示唆される。その tetraacetate の NMR スペクトル (Fig. 7) は 2.03 ppm と 2.26 ppm にそれぞれ 2 つのアルコール性及びフェノール性アセトキシルプロトンに帰属される 6H 分のシングレットを示し、3.69 ppm に 2 つのメトキシル基に帰属される 6H 分の

Fig. 7. ^1H -NMR spectrum of *seco*-isolariciresinol tetraacetate.Fig. 8. Mass spectrum of *seco*-isolariciresinol.

シングレットを示す。1.9~2.4 ppm の 2H 分のマルチレットは 2 つの 3 級炭素上のプロトンに、2.65 ppm の 4H 分の broad なダブルット ($J=7\text{ Hz}$) は 2 つのベンジルプロトンに、3.89~4.36 ppm の 4H 分のマルチレットは、末端カルビノールのプロトンに帰属される。これらの結果は、物質 VII が左右対象な 2,3-divanillyl butane-1, 4-diol 構造を有する *seco*-isolariciresinol であることを示し、マススペクトル (Fig. 8) の結果もこの構造を支持する。既知 *seco*-isolariciresinol と TLC 上で R_f 値呈色反応とも一致し、また IR スペクトルも全く一致したので物質 VII を *seco*-isolariciresinol と同定した。

尚上記 3 種のリグナン類は最近、カラマツ心材成分中より単離された⁷⁾。

4. 結 言

辺材のフェノール成分の検索の結果, そのエーテル可溶部から3種のフラボノイド, 及び4種のフェニルプロパン誘導体を単離, 同定した。このうち taxifolin 及び katsuranin のフラバノール類が心材と同様, その主要成分をなすことが確認されたが, 以前心材成分より単離された, 上記フラバノール類の酸化型に相当する quercetin, kaempferol の存在は認められなかった。また樹皮に顕著に存在する catechin も確認されなかった。しかし, coniferyl aldehyde はこれまで心材中からは単離されていない。今回の結果のみでは辺材, 心材間の抽出成分の差異を論ずることはできないが, これらの phenylpropanoids の存在は心材形成の観点からも甚だ興味のあるところであり, 辺材は勿論の事, 心材および樹皮の抽出成分の精査が必要である。

文 献

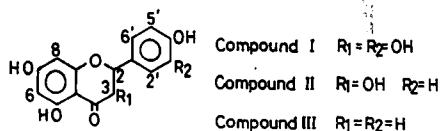
- 1) 出町秀也・寺沢 実・笹谷宜志: “カラマツ *Larix leptolepis* の成分—心材のフェノール性物質について—”, 日本木材学会北海道支部講演集, No. 1, 57 (1968).
- 2) SASAYA, T., S. DEMACHI and M. TERAZAWA: “Studies on the Extractives of Larch. II. Determination of Flavonoids in *Larix leptolepis*”, *Res. Bull. College Exper. Forests, College of Agri., Hokkaido Univ.*, **27**, 201 (1976).
- 3) 奥山 寛・菅原 寛・寺沢 実・三宅基夫: “カラマツ樹幹内におけるフラボノイドの分布”, 日本林学会北海道支部講演集, No. 20, 203 (1961).
- 4) 笹谷宜志・三木啓司・福田孝昭: “カツラ材のフェノール成分”, 北大演報, **33**, 201 (1976).
- 5) PELTER, A.: “The Mass Spectra of Oxygen Heterocycles. IV. The Mass Spectra of some Complex Lignans”, *J. Chem. Soc. (c)*, 1376 (1967).
- 6) HAWORTH, R. D. and W. KELLY: “The Constituents of Natural Phenolic Resins. VIII. Lariciresinol, Cubebin, and some Stereochemical Relationships”, *J. Chem. Soc.*, 384 (1937).
- 7) MIKI, K., K. ITO and T. SASAYA: “Lignans from Heartwood of *Larix leptolepis* GORD.”, *Mokuzai Gakkaishi*, 投稿中.

Summary

The purpose of the present investigation was to isolate and characterize the sapwood extractives from *Larix leptolepis* Gord., and was to establish whether the sapwood extractives differ from those of heartwood and bark or not. Three flavonoids and four phenylpropane derivatives were isolated from the ether soluble fraction of alcoholic extracts by means of column chromatography on silica gel and Sephadex LH-20 using several solvent systems.

Flavonoids: Taxifolin I, Katsuranin II and Naringenin III

From the results of the UV, IR, ¹H-NMR and mass spectra, and the mixed melting point, compounds I, II and III were identified to be taxifolin, katsuranin and naringenin, respectively (Table 1).

Table 1. Melting points and spectral properties of flavonoids

	Compound I	Compound II	Compound III
m.p.	234–236°C	225–227°C	249–250°C
UV λ_{max}^{EtOH} (nm)	290 337 (sh)	292 332 (sh)	290 334 (sh)
IR ν_{max}^{KBr} (cm ⁻¹)	3400 1640 1600	3400 1640 1600	3300 1640 1605
	1525 1280 1165	1520 1280 1165	1520 1315 1260
	1080 1020 1000	1080 1020 1000	1180 1160 1085
	860 825	830 805	1015 890 830
MS (m/e)	304 (M ⁺) 286 275	288 (M ⁺) 270 259	272 (M ⁺) 179 166
	258 166 153 (base ion) 152 150 126	242 165 153 (base ion) 149 136 134	153 (base ion) 120
	123	126 107	107
¹ H-NMR (δ /ppm)	4.55 (1 H, d, J=12 Hz3)	4.60 (1 H, d, J=12 Hz3)	
	5.00 (1 H, d, J=12 Hz2)	5.02 (1 H, d, J=12 Hz2)	
	5.92 (2 H, m, 6, 8)	5.95 (2 H, m, 6, 8)	
	6.85 (2 H, s, 2', 6')	6.88 (2 H, d, J=9 Hz 3', 5')	
	7.03 (1 H, m, 5')	7.32 (2 H, d, J=9 Hz 2', 6')	

Coniferyl aldehyde IV

Compound IV (M⁺, m/e 178) colored red-violet and orange with phloroglucinol-HCl and 2, 4-DNPH, respectively, and showed λ_{max}^{EtOH} at 342 nm. A doublet (1 H, J=8 Hz) at 9.62 ppm in the ¹H-NMR spectrum of IV was assigned to a proton of the formyl group conjugated with a double bond, and two signals at 6.52 (H (β), d, d, J=8, 16 Hz) and 7.38 (H (α), d, J=16 Hz) ppm originated from the -CH(α)=CH(β)-CHO grouping, respectively. From the behaviours of spectral data and coloration, IV was identified to be coniferyl aldehyde (Fig. 2).

Lignans: Pinoresinol V, Lariciresinol VI and Seco-isolariciresinol VII

The mass spectrum of V showed a parent ion at m/e 358 and a base ion at m/e 151, and the abundant peaks were observed at m/e 327, 205, 163, 152 and 137, respectively (Fig. 4). This fragmentation pattern was coincided with those of pinoresinol. Furthermore, the structure assignment was supported from the NMR spectroscopy. The ¹H-NMR spectrum of diacetate of V exhibited the presence of two phenolic acetoxy and two methoxyl groups. The signals at 3.09 (2H, m), 3.9–4.4 (4H, m) and 4.80 (2H, d, J=4 Hz) ppm were shown to arise from the tetrahydrofuran structure in V diacetate (Fig. 3). From these results, compound V was identified as pinoresinol.

The ¹H-NMR spectrum of triacetate of VI showed as follows: 2.05 (3H, s), 2.33 (6H, s),

2.5-3.0 (4H, m), 3.85 (3H, s), 3.88 (3H, s), 4.0-4.5 (4H, m), 4.90 (1H, d, $J=6$ Hz) and 6.7-7.1 (6H, m) ppm. It was obvious from these results that **VI** contained an alcoholic and two phenolic hydroxyl groups. Further, three signals at 2.5-3.0, 4.0-4.5 and 4.90 ppm suggested the presence of the tetrahydrofuran skeleton as a partial structure (Fig. 5). The mass spectrum of **VI** gave a parent ion at m/e 360 and a base ion at m/e 137 (Fig. 6). From the comparison with spectral data of authentic specimen, compound **VI** was identified to be lariciresinol.

On the other hand, the mass spectrum of compound **VII** indicated the following ion peaks: m/e 362 (M^+), 344 ($M-18$) and 137 (base ion) (Fig. 8). Also, the $^1\text{H-NMR}$ spectrum of tetraacetate of **VII** showed the following chemical shifts: 1.9-2.4 (2H, m), 2.03 (6H, s), 2.26 (6H, s), 2.65 (4H, broad d, $J=7$ Hz), 3.69 (6H, s), 3.89-4.36 (4H, m) and 6.46-6.89 (6H, m) ppm (Fig. 7). From the above results, it was assumed that compound **VII** had 2, 3-divanillyl butane-1, 4-diol structure. Also, the IR spectrum of **VII** closely agreed with that of authentic seco-isolariciresinol, and consequently **VII** was identified to be seco-isolariciresinol.

The differences of extractives between sapwood and heart-wood or bark of *L. leptolepis* were not clearly established from this work, but further research is necessary to obtain information on this problem.