HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	カラマツLarix leptolepis GORD.のフェノール成分
Author(s)	笹谷, 宜志; 竹原, 太賀司; 三木, 啓司 他
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 37(3), 837-860
Issue Date	1980-11
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/21044
Type	departmental bulletin paper
File Information	37(3)_P837-860.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

カラマツ *Larix leptolepis* GORD. のフェノール成分*

笹谷宜志** 竹原太賀司**
三木啓司** 榊原　彰**

Phenolic Constituents of *Larix leptolepis* GORD.*

By

Takashi SASAYA**, Takashi TAKEHARA**, Keiji MIKI**
and Akira SAKAKIBARA**

目　　次

1. 緒　　言 …… 838
2. 実　　験 …… 839
2-1. 抽出および分別 …… 839
2-2. 化合物 **VIII**, **XI**, **XII** および **XIII** の単離 …… 839
2-3. 化合物 **XV** および **XVI** の単離 …… 841
2-4. 化合物 **XXXVII** の単離 …… 842
3. 結　　果 …… 843
3-1. (+) Catechin (**VIII**), Lariciresinol (**XI**), Lariciresinol-*p*-coumarate (**XIII**) および Isolariciresinol (**XV**) …… 843
3-2. Lariciresinol monoacetate (**XII**) …… 844
3-3. Isolariciresinol mono-*p*-coumarate (**XVI**) …… 845
3-4. 1,2-Bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-propane-1,3-diol (**XXXVII**) …… 847
4. 考　　察 …… 849
5. 結　　言 …… 856
文　　献 …… 856
Summary …… 858

* 1980年2月29日受理。本報は“カラマツの抽出成分に関する研究”の第13報である。このシリーズの第1, 2報は，各々文献1, 2であり，又，文献3-12をこのシリーズの第3報—12報とする。本報の内容の1部は ACS/CSJ 日米化学ハワイ年会で発表した (Honolulu, 1979年, 4月)。
This paper is Report XIII in the series “Studies on the Extractives of Larch”. Report I and II see Ref. 1 and 2, and, moreover, references 3-12 regard as Report III-XII in the same series, respectively. Presented in part at the ACS/CSJ Chemical Congress, Honolulu, Hawaii, April, 1979.

** 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.

1. 緒 言

カラマツ *Larix leptolepis* GORD. の抽出成分中，とくにフェノール成分に関し，筆者らはこれまでに心材[1,10,11,12]，辺材[7,8,9,12]および樹皮中内皮[3,4,5,6]の各部位を検索し，42種の化合物を単離またはクロマトグラフィーにより確認した。材の主要な成分は taxifolin **I** および katsuranin **III** の flavanonols であり，quercetin **VI** および kaempferol **VII** の flovonols も少量存在している。これらの flavonoids の樹幹内での分布は半径方向で形成層隣接の辺材から心材へと緩かに増加し，辺—心材境界の心材側で急激に増加し，随へと徐々に減少していく傾向を示す[2]。flavonoids 以外のフェノール成分として lariciresinol **XI** のごとき lignans[8,10]が確認され，これらの phenylpropanoids の中には側鎖 β-β 結合以外の結合様式を有する成分の存在が明らかにされている[7,9,10]。これらに加えて，phenylpropane の3量体 (**IL**, **ILI**)[12,13]および4量体 (**ILII**)[11]が心材より単離された。

一方，樹皮中内皮の主なフェノール成分は (+) catechin **VIII**[14]の flavan であり，その他 (−) epicatechin **IX**[14]および afzelechin **X**[15]の存在が認められ，材の flavanonols とは興味深い相違を示している。flavanonols は flavonoids 生合成の過程で比較的初期の段階で生成されるのに反し，flavans はその終りの段階の生成物と見做され[16]，procyanidin[17]と tannin[18]などの高分子ポリフェノールの前駆物質として知られているが，筆者らは未だカラマツの材より単離していない。さらに8種の phenylpropanoids が内皮に存在し，これらは全て側鎖 β-β 結合以外の結合様式を有し，その中の3種の成分 (**XXI**, **XXII**, **XXIII**) は配糖体として得られ[6]，辺材からの成分 (**XIX**, **XX**)[7]に対応するものである。また，他の2種の化合物 (**XXXVIII**, **XXXIX**) は3量体として単離されている[4]。しかし，側鎖 β-β 結合を有する lignan を未だ単離していない。

本研究は樹皮の抽出成分を検索する目的で行うものであるが，材および樹皮の抽出成分を比較するため，一部辺材の抽出成分をも取扱う。その結果，外皮アルコール抽出物中，エーテル可溶部より4種の化合物 (**VIII**, **XI**, **XII**, **XIII**) を，一方，内皮の同抽出物，エーテル可溶部より5種の成分 (**VIII**, **XII**, **XIII**, **XV**, **XVI**) を単離した。さらに辺材アルコール抽出物中，クロロホルム可溶部より diarylpropane 誘導体 **XXXVII** を単離した。これらの結果および以前に得られた知見を基にして，各部位の抽出成分を比較した。

本研究を行うにあたり，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。また，本研究実施の一部は昭和54年度文部省科学研究費 (No. 447103) 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

紫外線 (UV) 吸収，赤外線 (IR) 吸収，核磁気共鳴 (NMR) および質量 (MS) スペクトル，融点 (mp) および旋光度の測定は前報[5,8,10]の方法に従って行った。融点は補正していない。薄層クロマトグラフィー (TLC) はシリカゲル (Kiesel gel GF_{254} 60) で作層し，展開溶媒にはトルエン：ギ酸エチル：ギ酸 (5:4:1; D-1) を用い，また顕色剤としてジアゾ化スルファニル酸 (DSA)，50% 硫酸および UV ランプを使用した。さらにセルロース・ミクロクリスタリットで作層した TLC では展開剤として *s*-ブタノール：酢酸：水 (14:1:5; D-2) を，発色剤として 2.6-ジブロモキノンクロルイミド (DBQ) を用いて行った。

2-1. 抽出および分別

本研究に供した試料は前報[5,8]で用いた試料と同じものであり，苫小牧地方演習林で採取したものである。剝皮後，樹皮は外，内皮に分け，小片 (ca. 3×5 cm) とした後抽出を行った。外皮 (0.86 kg：絶乾) および内皮 (2.42 kg：絶乾) を各々，抽出筒に詰め，95% エタノールで 72 時間，室温で抽出した。この操作は新しい溶媒を用いて 3 回繰返した。合したアルコール溶液は減圧下，窒素気流中でシラップとなるまで濃縮し，その一部を秤量し収率を求めた。各抽出物はさらに *n*-ヘキサン，エチルエーテル，酢酸エチル，メチルエチルケトンおよび *n*-ブタノールで順次分別した。抽出物および分別物の収率を Table 1 に示す。

2-2. 化合物 VIII, XI, XII および XIII の単離

外皮エーテル可溶部中のフェノール成分を単離するため，シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いた。エーテル可溶部 (ca. 10 g) をカラム (3.7×70 cm) に詰め，溶出溶媒としてベンゼン：酢酸エチル系を用いた。初めその比率を 5:1 から始め，次第に酢酸エチルの比率を高め，最後は酢酸エチルのみで溶出した。溶出液は 200 mℓ ずつ集め，55 フラクションを得た。各フラクションは $TLC_{(D\text{-}1)}$ で検索しながら 10 フラクション (f-1—f-10) にまとめられた。

f-10 フラクションの $TLC_{(D\text{-}1)}$ による検索で R_f 0.12 の成分を主要成分とするクロマトグラムを示すので，溶媒を留去後得られた分別物を 95% エタノールより再結晶すると，化合物 **VIII** は針状晶として得られた (630 mg)。$R_{f(D\text{-}1)}$ 0.12, $R_{f(D\text{-}2)}$ 0.76. m.p. 160°C. UV λ_{max}^{EtOH} nm: 280. MS(m/e): 272 (M−18), 163, 150, 139, 126, 123, 110 (base ion). 常法に従い，無水酢酸—ピリジンでアセチル化を行うと，**VIII** は pentaacetate **VIIIa** を与える。^{1}H-NMR (60 MHz, $\delta_{ppm}^{CDCl_3}$): 2.00 (3H, *s*, alc-OAc), 2.25 (12H, *s*, ph-OAc), 2.75 (2H, *m*, H_4), 5.00–5.30 (2H, *m*, H_2, H_3), 6.58 (2H, *m*, H_6, H_8), 7.00–7.30 (3H, *m*, $H_{2'}$, $H_{5'}$, $H_{6'}$)。

化合物 **XI** は f-8 フラクションを再び，シリカゲルカラム (クロロホルム：メタノール＝100:1) を通して溶出した物質を酢酸エチルから再結晶し，無色の微細結晶として得られた (183 mg)。$R_{f(D\text{-}1)}$ 0.37. m.p. 169～170°C. IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}: 3480, 3375, 1610, 1600, 1510, 1460, 1450, 1425, 1365, 1290, 1255, 1235, 1205, 1175, 1150, 1110, 1105, 1090, 1070, 1040, 1030,

1010, 970, 945, 940, 900, 855, 815. ^{1}H-NMR (60 MHz, $\delta_{ppm}^{(CD_3)_2CO+D_2O}$): 2.3～3.0 (4H, *m*, $\alpha\beta\beta'$), 3.6–4.0 (4H, *m*, rr'), 3.78 (6H, *s*, OMe), 4.74 (1H, *d*, J=6.0 Hz, α'), 6.6–6.9 (6H, *m*, arom.). **XI** (97 mg) は硫酸ジメチル (0.5 mℓ), 炭酸カリウム (500 mg) と共にアセトン (10 mℓ) 中で5時間還流した。炭酸カリウムを濾別後, 溶媒は減圧下で留去された。得られた粗生成物はシリカゲルカラム (*n*-ヘキサン：酢酸エチル＝1：1) で精製し, エーテルより再結晶すると, dimethyl ether **XIa** を無色針状晶として生ずる (82 mg)。m. p. 78～80°C. MS (m/e): 388 (M^+: 11.5%), 370 (base ion), 339, 269, 151。**XIa** (4 mg) を無水酢酸—ピリジンでアセチル化すると **XIa** の monoacetate **XIb** を無色無定形粉末として与える (4 mg)。$R_{f(D\text{-}1)}$ 0.05. MS (m/e): 430 (M^+, 45.4%), 339, 219, 177, 165, 151 (base ion), 43。

化合物 **XII** は f-4 フラクションをシリカゲルカラムを用い, クロロホルムで溶出させ, 得られた溶出物を他のシリカゲルカラム (*n*-ヘキサン：アセトン＝3：1) で精製し, 吸湿性の無色粉末として得られた (217 mg)。$R_{f(D\text{-}1)}$ 0.49. $[\alpha]_D^{20}$ +39.2° (c＝1.37, MeOH)。UV λ_{max}^{EtOH} nm (log ε): 231 (4.14), 282 (3.78)。UV $\lambda_{max}^{EtOH+N/10NaOH}$ nm (log ε): 252 (4.15), 289 (3.80)。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}: 3400, 1730, 1610, 1600, 1510, 1460, 1430, 1365, 1265, 1235, 1150, 1115, 1030, 850。MS (m/e): 402.1695 (M^+: 402.1679 *Cacld. for* $C_{22}H_{26}O_7$: 92.8%), 219, 205, 190, 151, 137 (base ion), 43。^{1}H-NMR (60 MHz, $\delta_{ppm}^{(CD_3)_2CO+D_2O}$): 1.95 (3H, *s*, alc-OAc), 2.4–3.0 (4H, *m*, $\alpha\beta\beta'$), 3.6–4.0 (2H, *m*, γ), 3.78 (6H, *s*, OMe), 4.20 (2H, m, γ'), 4.67 (1H, *d*, J=6.0 Hz, α'), 6.6–6.9 (6H, *m*, arom.)。常法によるアセチル化で, **XII** (15 mg) は diacetate **XIIa** を油状物として生ずる (15 mg)。MS (m/e): 486 (M^+, 13.4%), 444, 402, 384, 367, 342, 325, 219, 205, 190, 151, 137 (base ion), 43。^{1}H-NMR (60 MHz, $\delta_{ppm}^{CDCl_3}$): 2.00 (3H, *s*, alc-OAc), 2.26 (6H, *s*, ph-OAc), 2.4–3.0 (4H, *m*, $\alpha\beta\beta'$), 3.6–4.0 (2H, *m*, γ), 3.77 (6H, *s*, OMe), 4.20 (2H, m, γ'), 4.78 (1H, *d*, J=6.0 Hz, α'), 6.6–7.0 (6H, m, arom.)。

化合物 **XII** (27 mg) をメタノール 3 mℓ に溶解し, 1N KOH 3 mℓ を加え, 3時間還流した。メタノールを留去した後, 少量の水を加え, 1N HCl で pH 2 に調整した。ついで酢酸エチル 20 mℓ で3回抽出した。抽出物はシリカゲルカラム (*n*-ヘキサン：アセトン＝2：1) を通過させ, 得られた溶出物を酢酸エチルから再結晶化させると, 無色微細晶 **XIIb** を与える (15 mg)。m.p. 168–170°C。MS (m/e): 360 (M^+, 43.4%), 236, 194, 175, 151, 137 (base ion)。生成物 **XIIb** と化合物 **XI** の混融試験で融点の降下はなかった。

化合物 **XIII** は f-6 フラクションをクロロホルム：メタノール (100：1), ついで *n*-ヘキサン：アセトン (5：2) を溶出溶媒とするシリカゲルカラムで精製し, 無色粉末として得られた (247 mg)。$R_{f(D\text{-}1)}$ 0.47。UV λ_{max}^{EtOH} nm (log ε): 229 (4.45), 288 (4.36), 315 (4.41)。UV $\lambda_{max}^{EtOH+N/10NaOH}$ nm (log ε): 232 (4.36), 289 (4.09), 310 (4.08), 366 (4.54)。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}: 3400, 1690, 1625, 1600, 1580, 1510, 1445, 1360, 1260, 1230, 1200, 1160, 1115, 1025, 980, 825。(MS m/e): 506 (M^+, 1.7%), 488, 342 (base ion), 311, 205, 151, 147, 137, 119。^{1}H-NMR (60 MHz, $\delta_{ppm}^{(CD_3)_2CD+D_2O}$): 2.5–3.0 (4H,

m, $\alpha\beta\beta'$), 3.7–4.1 (2H, *m*, γ), 3.75 (6H, *s*, OMe), 4.34 (2H, *m*, γ'), 4.75 (1H, *d*, J=6.0 Hz, α'), 6.25 (1H, *d*, J=16.0 Hz, β''), 6.6–7.0 (6H, *m*, arom.), 6.79 (2H, *d*, J=8.0 Hz, arom.), 7.41 (2H, *d*, J=8.0 Hz, arom.), 7.44 (1H, *d*, J=16.0 Hz, α'')。

2-3. 化合物 XV および XVI の単離

内皮エーテル可溶部 (ca. 30 g) は外皮の場合と同様にシリカゲルカラムを用いベンゼン—酢酸エチル系の溶媒で，初めその比率を 3:1 から始め次第に酢酸エチルの割合を高め，最後には酢酸エチルのみで溶出した。溶出は各 200 mℓ ずつ行い，50 フラクションを得た。また各フラクションを $TLC_{(D\text{-}1)}$ で検索し，5 フラクション (f-1～f-5) にまとめた。

f-4 フラクションは溶媒を留去し，得られた粗結晶を 95% エタノールから再結晶し，化合物 **VIII** を得た (11 g)。m. p. 160°C。f-2 フラクションをさらにシリカゲルカラム (クロロホルム：メタノール=100:1) で分別し 4 フラクション (f-2-1～f-2-4) を得た。f-2-1 フラクションは再度シリカゲルカラム (*n*-ヘキサン：酢酸エチル=1:1) で精製し，化合物 **XII** (41 mg) を得，また f-2-2 フラクションも同様にシリカゲルカラム (*n*-ヘキサン：アセトン=5:2) で処理し化合物 **XIII** (33 mg) を得た。

化合物 **XV** は f-2-4 フラクションをクロロホルム：メタノール (100:1) を溶出溶媒としたシリカゲルカラムで精製し，*n*-ヘキサン—酢酸エチルから結晶化し，無色粒状晶として得られた (19 mg)。$R_{f(D\text{-}1)}$ 0.33。m. p. 156～158°C。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}: 3350, 1600, 1505, 1455, 1440, 1420 1360, 1270, 1250, 1150, 1120, 1080, 1050, 1025, 1015, 1000, 990, 940, 860。MS (m/e): 360 (M^+, base ion), 342, 311, 284, 271, 255, 241, 187, 175, 137。^{1}H-NMR (60 MHz, $\delta_{ppm}^{(CD_3)_2CO+D_2O}$): 1.7～2.2 (2H, *m*, $\beta\beta'$), 2.74 (2H, broad *d*, J=7.0 Hz, α), 3.4–4.1 (5H, *m*, $\alpha'\gamma\gamma'$), 3.72 (3H, *s*, OMe), 3.74 (3H, *s*, OMe), 6.13 (1H, *s*, arom.) 6.6–6.8 (4H, *m*, arom.)。

化合物 **XVI** は f-3 フラクションを初め *n*-ヘキサン：アセトン (5:2) を展開溶媒としてシリカゲルカラムを通過させた後，溶出物を再びクロロホルム：メタノール (100:1) を用いたシリカゲルカラムを通過させ，後者の操作を 2 回繰返し，無色粉末として得られた (47 mg)。$R_{f(D\text{-}1)}$ 0.44。$[\alpha]_D^{21}$ +96.1° (c=2.02, MeOH)。UV λ_{max}^{EtOH} nm (log ε): 229 (sh. 4.38), 291 (4.29), 315 (4.31)。UV $\lambda_{max}^{EtOH+N/10NaOH}$ nm (log ε): 244 (4.25), 303 (4.01), 367 (4.39)。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}: 3400, 1690, 1630, 1600, 1590, 1510, 1460, 1450, 1375, 1265, 1170, 1120, 1060, 1030, 980, 860, 830。MS (m/e): 506.1953 (M^+: *Calcd. for* $C_{29}H_{30}O_8$, 506.1941; 1.0%), 488, 360, 342 (base ion), 311, 284, 241, 175, 164, 147, 137。^{1}H-NMR (60 MHz, $\delta_{ppm}^{(CD_3)_2CO+D_2O}$): 1.9–2.3 (2H, *m*, $\beta\beta'$), 2.84 (2H, broad *d*, J=7.0 Hz, α), 3.5–4.4 (5H, *m*, $\alpha'\gamma\gamma'$), 3.69 (3H, *s*, OMe), 3.73 (3H, *s*, OMe), 6.12 (1H, *s*, arom.), 6.27 (1H, *d*, J=16.0 Hz, β''), 6.5–6.8 (4H, *m*, arom.), 6.76 (2H, *d*, J=8.0 Hz, arom.), 7.40 (2H, *d*, J=8.0 Hz, arom.), 7.46 (1H, *d*, J=16.0 Hz, α'')。無水酢酸—ピリジンによるアセチル化で **XVI** (11 mg) は tetraacetate **XVIa** を無色粉末として与える (12 mg)。MS (m/e): 674 (M^+, 1.1%), 467, 408, 365, 324, 147, 137, 44 (base ion), 43。^{1}H-NMR (60 MHz,

$\delta_{ppm}^{CDCl_3}$): 2.0–2.4 (2H, *m*, $\beta\beta'$), 2.02 (3H, *s*, alc.-OAc), 2.19 (3H, *s*, ph-OAc), 2.27 (6H, *s*, ph-OAc), 2.87 (2H, broad *d*, *J*=7.0 Hz, α), 3.70 (3H, *s*, OMe), 3.76 (3H, *s*, OMe), 3.8–4.3 (5H, *m*, $\alpha'\gamma\gamma'$), 6.32 (1H, *d*, *J*=16.0 Hz, β''), 6.37 (1H, *s*, arom.), 6.5–6.8 (4H, *m*, arom.), 6.91 (2H, *d*, *J*=8.0 Hz, arom.), 7.47 (2H, *d*, *J*=8.0 Hz, arom.), 7.54 (1H, *d*, *J*=16.0 Hz, α'')。**XI** の場合と同様，**XVI** (15 mg) はアセトン (2 mℓ) 中，硫酸ジメチル (0.1 mℓ)，炭酸カリウム (75 mg) と共にメチル化された。生成物はシリカゲルカラム (クロロホルム) で精製され，無色粉末の trimethyl ether **XVIb** を与えた (12 mg)。MS (m/e): 548 (M^+, 5.7%), 388, 370, 339 (base ion), 312, 269, 189, 161, 151。また，化合物 **XVI** (5 mg) をジメチルスルホキシド (1 mℓ) に溶解し，箱守法[19]に従いメチル化された。石油エーテルで処理された水素化ナトリウム 200 mg をジメチルスルホキシド 10 mℓ に加え，窒素気流中，70°C で 1 時間撹拌して調製した溶液 1 mℓ に上記 **XVI** の溶液を加え，30 分撹拌し，ついで沃化メチル 1 mℓ を加え再び 30 分撹拌する。反応終了後，反応液を水中に投じクロロホルム 30 mℓ で 3 回抽出する。クロロホルム溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後，溶媒を留去する。得られた生成物はシリカゲルカラム (*n*-ヘキサン：酢酸エチル＝1：1) で精製し，メタノールから再結晶すると反応生成物 **XVIc** を無色針状晶として与える (2 mg)。m. p. 110°C。MS (m/e): 416 (M^+, base ion), 384, 353, 339, 321, 312, 269, 151。**XVI** (3 mg) を 2 mℓ のメタノールに溶解し，1N KOH 2 mℓ と共に 3 時間加水分解した。分解物の $TLC_{(D-1)}$ におけるクロマトグラムの R_f 値，呈色反応 (DSA) は isolariciresinol (**XV**) および *p*-coumaric acid のこれらと一致した。

2-4. 化合物 XXXVII の単離

辺材エタノール抽出物中，クロロホルム可溶部を Sephadex LH-20 カラムでアセトン用い 20 mℓ ずつ溶出し，62 フラクションを得た[9]。この中，No. 39–62 フラクションを集め溶媒を留去した後，再びベンゼン：酢酸エチル (2：1—0：1) を用いシリカゲルカラムにより 10 フラクションを得た。5 番目フラクションは再びベンゼン：*n*-ブタノール (20：1)，ついでクロロホルム：メタノール (100：1) を用いたシリカゲルカラムを通し精製した。酢酸エチルから再結晶化すると，化合物 **XXXVII** は無色粉末として得られた (22 mg)。m. p. 158–159°C。$[\alpha]_D^{20}$ −4.6° (c＝1.23, MeOH)。UV λ_{max}^{EtOH} nm (log ε): 229 (4.18), 280 (3.81), UV $\lambda_{max}^{EtOH+N/10NaOH}$ nm (log ε): 232 (4.06), 250 (sh. 3.97), 287 (3.77)。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}: 3400, 1605, 1525, 1465, 1450, 1400, 1270, 1230, 1160, 1120, 1080, 1030, 980, 950, 860, 810。^{1}H-NMR (100 MHz, $\delta_{ppm}^{(CD_3)_2CO+D_2O}$): 2.98 (1H, *m*, β), 3.5–4.0 (2H, *m*, γ), 3.68 (3H, *s*, OMe), 3.71 (3H, *s*, OMe), 5.05 (1H, *d*, *J*=5.0 Hz, α), 6.5–6.8 (6H, *m*, arom.)。MS (m/e): 302.1111 ($M-H_2O$: *Calcd. for* $C_{17}H_{18}O_5$, 302, 1154), 284, 272 (base ion), 153, 150。常法によりアセチル化を行うと，**XXXVII** (11 mg) は tetraacetate **XXXVIIa** を与える (12 mg)。^{1}H-NMR (60 MHz, $\delta_{ppm}^{CDCl_3}$): 1.96 (6H, *s*, alc.-OAc), 2.27 (6H, *s*, ph-OAc), 3.37 (1H, *m*, β), 3.69 (3H, *s*, OMe), 3.73 (3H, *s*, OMe), 4.28 (2H, *m*, γ), 6.08 (1H, *d*, *J*=6.0 Hz, α), 6.5–7.0 (6H, *m*, arom.)。MS (m/e): 488.1721 (M^+: *Calcd. for* $C_{25}H_{28}O_{10}$, 488.1683：1%),

446, 428, 386, 237, 209, 195, 192, 153, 150 (base ion), 43。

3. 結　　果

樹皮アルコール抽出物は外皮および内皮で各々，4.52%，18.21% と両者間でかなりの差異を示すが，いずれも材の抽出物より明らかに高い値を示した (Table 1)。樹皮抽出物中エーテル可溶部の全抽出物に占める割合は外皮で 28.98% と辺材抽出物エーテル可溶部 26.32% とかなり近い値を示すのに対して，内皮では 6.92% とかなり低い。これに反し，内皮は極性の大きな成分やエーテル不溶のより高分子フェノール類に富むことを示唆する (Table 1)。

Table 1. The yields for extractives from each sample

	Ethanol extract (%)*	Solubility in					Residue (%)
		n-Hexane	Diethyl ether	Ethyl acetate	Methyl ethyl ketone	*n*-Butanol	
Heartwood	2.59	0.48 (18.53)**	1.67 (64.48)	0.26 (10.04)	0.02 (0.77)	0.05 (1.93)	0.09 (3.48)
Sapwood	1.52	0.67 (44.08)	0.40 (26.32)	0.12 (7.89)	0.04 (2.63)	0.03 (1.97)	0.26 (17.11)
Inner bark	18.21	2.11 (11.59)	1.26 (6.92)	2.84 (15.60)	6.05 (33.22)	0.81 (4.45)	4.99 (27.40)
Outer bark	4.52	1.12 (24.78)	1.31 (28.98)	0.44 (9.73)	0.58 (12.83)	0.52 (11.50)	0.52 (11.50)

*: The yields are calculated on an oven-dried sample basis.
**: The yields in parentheses are calculated on an ethanol extract basis.

3-1. (+)-Catechin (VIII), lariciresinol (XI), lariciresinol-*p*-coumarate (XIII) および Isolariciresinol (XV)

化合物 **VIII** は外，内皮のエーテル可溶部より淡褐色針状晶，m. p. 160°C，として得られた。この成分の TLC における R_f 値および呈色反応，UV および MS スペクトルにおける挙動，さらにその pentaacetate **VIIIa** の NMR スペクトルの結果は既知 (+)-catechin のこれら[14]とよく一致した。又混融試験で融点の降下は認められず，これらの結果より化合物 **VIII** を (+)-catechin と同定した。

化合物 **XI** は外皮エーテル可溶部より微細結晶，m. p. 169～170°C，として単離された。この化合物の IR および NMR スペクトルは既知 lariciresinol[8] のそれらとよく一致し，又 dimethyl ether **XIa** (M^+: m/e 388, m. p. 78～80°C[20]) およびその monoacetate **XIb** (M^+: m/e 430) の MS スペクトルの結果も化合物 **XI** が lariciresinol であることを支持する。混融試験で融点の降下は認められず，化合物 **XI** を lariciresinol と同定した。化合物 **XI** は今回内皮エーテル可溶部より単離されなかったけれど，内皮エタノール抽出物の GC-MS 分析の結果，その存在を確認した[15]。

化合物 **XIII** は無色粉末として内，外皮エーテル可溶部より単離された。化合物 **XIII** の

UV スペクトルにおける λ_{max} 315 nm, IR スペクトルにおける $\nu_{C=O}$ 1690 cm^{-1} の存在, また NMR スペクトルにおける2つの doublet 6.25 (1H, J=16.0 Hz) および 7.41 (1H, J=16.0 Hz) ppm のシグナルは, その構造中に cinnamoyl 構造の存在を示唆し, さらに NMR スペクトルにおける他のシグナルは lariciresinol のそれらとよく一致する。化合物 **XIII** の TLC での R_f 値およびスペクトロスコピーの結果は既知 lariciresinol-*p*-coumarate[10,21] のそれらと一致し, この化合物を lariciresinol-*p*-coumarate と同定した。

化合物 **XV** は内皮エーテル可溶部より無色粒状晶として単離された (m. p. 156～158°C)。MS スペクトルで分子イオンピークを m/e 360 に与え, TLC における R_f 値, IR および NMR スペクトルは既知 isolariciresinol[10] のそれとよく一致し, 混融試験での降下は認められず, 化合物 **XV** を isolariciresinol と同定した。この化合物は外皮より単離されていないが, 化合物 **XI** と同様, GC-MS 分析で外皮にも存在することが確認された[35]。

3-2. Lariciresinol monoacetaee XII

化合物 **XII** (M^+: m/e 402.1695; $[\alpha]_D^{20}$+39.2°) は上記化合物 **VIII** および **XIII** と同様, 内, 外皮エーテル可溶部から単離され, 高分解能 MS スペクトルの結果より $C_{22}H_{26}O_7$ (402.1679) の分子式を有することを示した。IR スペクトルにおける ν_{max} 1730 cm^{-1} の吸収帯はアセチル基に基づくものであり, このことは **XII** の NMR スペクトルにおける 1.95 ppm のシングレットによっても支持される (Fig. 1)。このシグナルはアセトキシル基に帰属され, その化学シフトよりアルココール性アセトキシル基を示唆する。他のシグナルは化合物 **XI** および **XIII** にみられる tetrahydrofuran 構造に由来するシグナルによく似ている。化合物 **XII** をメタノール性 KOH 中での加水分解で得られた生成物は m. p. 168～170°C をもち, 又 MS スペクトルで分子イオンピークを m/e 360 に示す。さらに IR スペクトルは既知 lariciresinol に一致し, 標品との混融試験で融点の降下は認められない。NMR スペクトルで 4.20 ppm の mul-

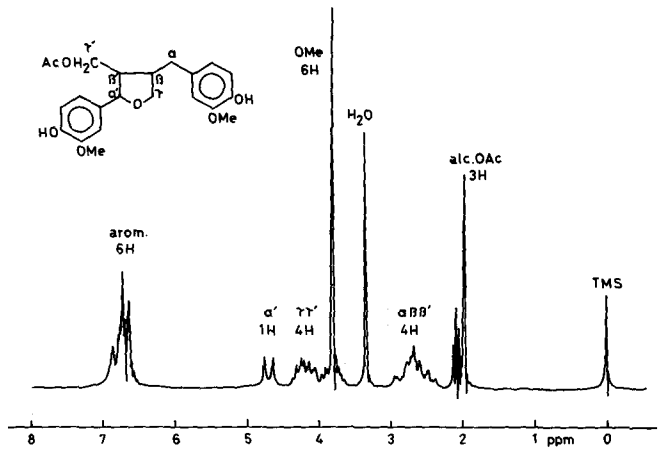


Fig. 1. ^{1}H-NMR spectrum of lariciresinol monoacetate **XII**.

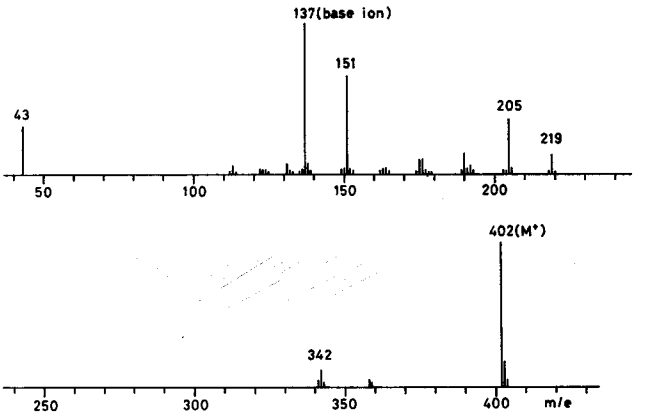


Fig. 2. Mass spectrum of Lariciresinol monoacetate **XII**.

tiplet は構造 **XII** で γ' 位の2個のプロトンに帰属され，これは lariciresinol (Fig. 10) の γ 位プロトンが 3.6～4.0 ppm に multiplet として化学シフトしているのに比べ低磁場にあり，構造 **XII** のカルビノール基がアセチル化されていることを示唆する。ジアゾメタンで調製した **XII** のdimethyl ether **XIIb** は化合物 **XI** の dimethyl ether monoacetate **XIb** (M^+: m/e 430) と TLC で一致した。上記の結果および **XII** のマスフラグメンテーション (Fig. 2) の結果より化合物**XII** は lariciresinol monoacetate と同定された。

化合物 **XII** の単離に関しては未だその報告はない。しかし，類似の lignan acetate はイカリソウ *Epimedium grandiflorum* MORR. から icariresinol ((−)-olivil monoacetate) およびその glucoside が単離されている[22]。

3-3. Isolariciresinol mono-*p*-coumarate XVI

化合物 **XVI** (M^+: m/e 506.1953; $[\alpha]_D^{21}+96.1°$) は化合物 **XV** と同様内皮エーテル可溶部より単離された。高分解能 MS スペクトルより分子式 $C_{29}H_{30}O_8$ (506.1941) を有する。この物質の UV スペクトルにおける λ_{max} 315 nm, IR スペクトルでの $\nu_{C=O}$ 1690 cm^{-1} の極大値は **XIII** の挙動に類似し，エステル構造を示唆する。又，**XVI** の NMR スペクトルにおける 6.27 (H, J=16.0 Hz), 7.46 (1H, J=16.0 Hz) ppm の2つの doublet および 6.76 (2H, J=8.0 Hz), 7.40 (2H, J=8.0 Hz) ppm の2つの doublet は構造 **XVI** 中に *p*-hydroxycinnamoyl 構造の存在を示唆する。さらに **XVI** の tetraacetate **XVIa** (M^+: m/e 674) の NMR スペクトルは1つアルコール性アセトキシル基 (2.02 ppm) および3つのフェノール性アセトキシル基 (2.19, 2.27 ppm) の存在を示す (Fig. 3)。**XVI** の MS スペクトルは m/e 506.1953 に分子イオンピークを m/e 342 に base ion を示し，これは m/e 506 より *p*-hydroxycinnamoyl 基，続いて脱水により生じ，特徴的な m/e 360 は isolariciresinol に相当する (Fig. 4)。又，**XVI** の trimethyl ether **XVIb** の MS スペクトルは分子イオンピークを m/e 548 に，base ion を m/e 339 に与える。これは *p*-methoxycinnamoyl 基の脱離後生じた isolariciresinol dimethyl ether (m/e 388) フラ

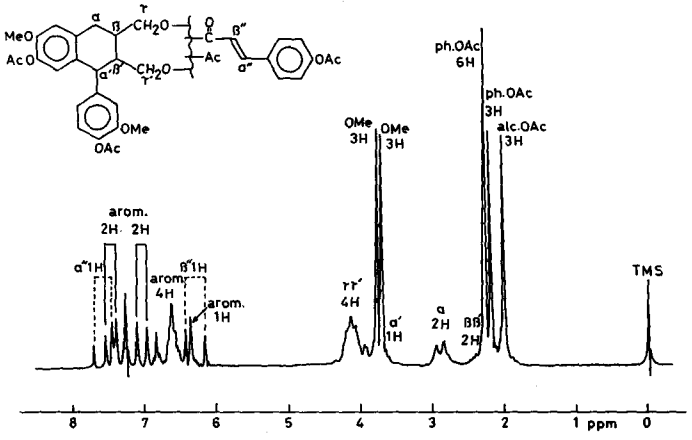


Fig. 3. ^{1}H-NMR spectrum of Isolariciresinol mono-*p*-coumarate tetraacetate **XVIa**.

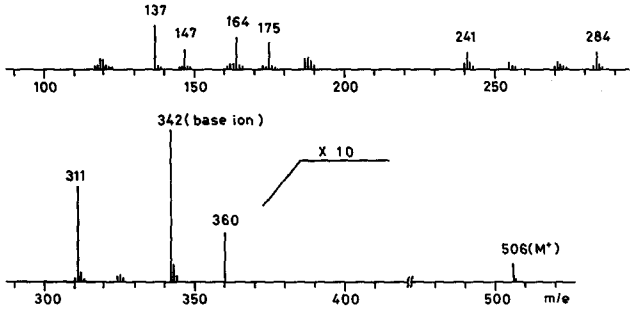


Fig. 4. Mass spectrum of Isolariciresinol mono-*p*-coumarate **XVI**.

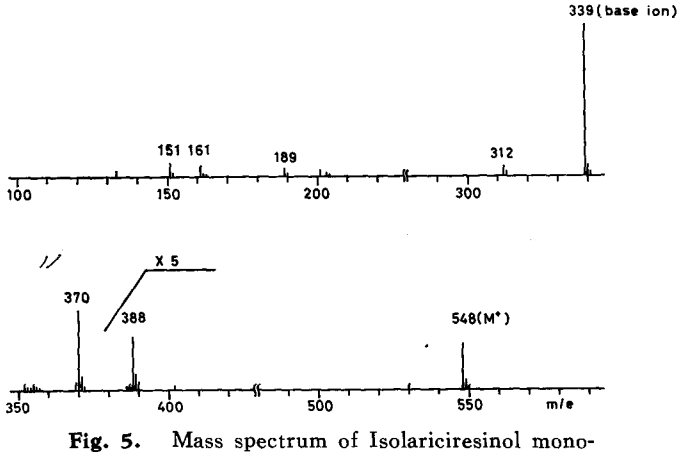


Fig. 5. Mass spectrum of Isolariciresinol mono-*p*-coumarate trimethyl ether **XVIb**.

グメントより脱水 (m/e 370), 続いて脱メチロールで生じたことを示唆する (Fig. 5)。他のフラグメンテーションパターンは isolariciresinol dimethyl ether のそれによく類似している[23]。化合物 **XVI** のメタノール性 KOH での加水分解で得られた生成物は TLC での検索で既知 isolariciresinol および *p*-coumaric acid の挙動と一致した。これらの結果は化合物 **XVI** は isolariciresinol および *p*-comaric acid よりなる lignan ester であり, 前者の2つの一級アルコールのいずれかと結合していることを示唆する。

THEANDER らは *Pinus sylvestris* の針葉から isolariciresinol の配糖体を単離し, その糖の結合位置を完全メチル化後, 分解生成物から決定している[24]。この方法に準じて, *p*-coumaric acid の結合を知るため, 完全メチル化[19]を試みた。しかし乍ら, その際エステル結合が開裂し, isolariciresinol の tetramethyl ether **XVIc** (m. p. 110°C ; M^+ : m/e 416) を生じた。これはアルカリ溶液中におけるグリコシド結合とエステル結合の挙動の相違によるものと推察される。従って, その結合位置の決定には到らなかったが, 化合物 **XVI** は isolariciresinol mono-*p*-coumarate と同定した。

化合物 **XVI** は化合物 **XII** と同様, 未だ天然から単離された報告はなく, 又, 辺材, 心材および外皮より現在までに単離されていない。

3-4. 1, 2-Bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-pronane-1, 3-diol XXXVII

化合物 **XXXVII** は辺材エタノール抽出物中, クロロホルム可溶部[7]から単離された (m. p. 158～159°C ; $[\alpha]_D^{20}$ −4.6°)。この物質の MS スペクトルでは分子イオンピークは観察されず, 特徴的なイオンピークを m/e 302.1111 (*Calcd. for* $C_{17}H_{18}O_5$: 302.1154) および base イオンを m/e 272.1020 (*Calcd. for* $C_{16}H_{16}O_4$: 272.1049) に示す。前者は構造 **XXXVII** より1モルの水分子の脱離により生じ, 後者はさらに1モルの HCHO 基の脱離により生成した安定した 4, 4′-dihydroxy-3, 3′-dimethoxystilbene 構造を示す (Fig. 6)。NMR スペクトルにおける 5.05 (J=5.0 Hz) ppm の doublet は α 位プロトンに帰属される (Fig. 7)。Tetraaeetate **XXXVIIa** (M^+ : m/e 488.1721 ; *Calcd. for* $C_{25}H_{28}O_{10}$: 488.1683) の NMR スペクトルは2つのアルコール性アセトキシル基 (6H, 1.96 ppm), 2つのフェノール性アセトキシル基 (6H, 2.27 ppm) および2つのメトキシル基 (6H, 3.69, 3.73 ppm) の存在を示し, さらに 3.37, 4.48 および 6.08 (J= 6.0 Hz) ppm の3つのシグナルは各々 diarylpropane 構造の β, γ および α 位プロトンに帰属される (Fig. 8)。これらの結果は構造 **XXXVII** を支持し, この化合物を 1, 2-bis-(4, 4′-hydroxy-3, 3′-methoxyphenyl)-propane-1, 3-diol と同定した。筆者らは既にカラマツ心材よりこの化合物の *threo* および *erythro* 体の混合物を得, 両 isomer を分割しその性状を報告した[12]。これらとの比較で, *threo* 体の α 位プロトンのケミカルシフト (4.90 ppm) および結合定数 (J=8.0 Hz), 又 *threo* 体の acetate のアルコール性アセトキシル基のケミカルシフト (1.90～2.12 ppm)[25]と比べ, 今回得られた物質は *erythro* 体であることが明らかとなった。この化合物は又, ブナ *Fagus silvatica*[26] およびエゾマツ *Picea jezoensis*[27] のリグニンの加水分解物より得られてい

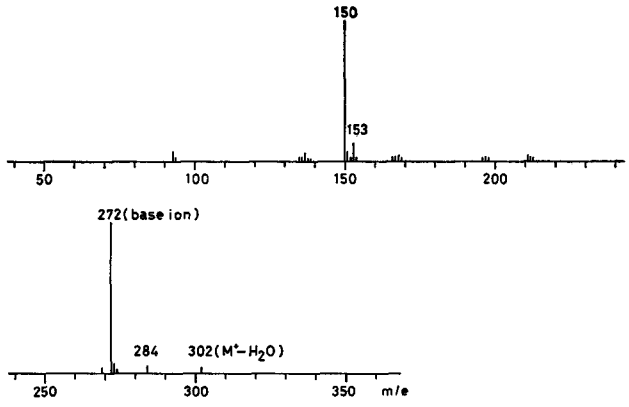


Fig. 6. Mass spectrum of 1, 2-Bis-(4-hydroxy-3-methyoxyphenyl)-propane-1, 3-diol **XXXVII**.

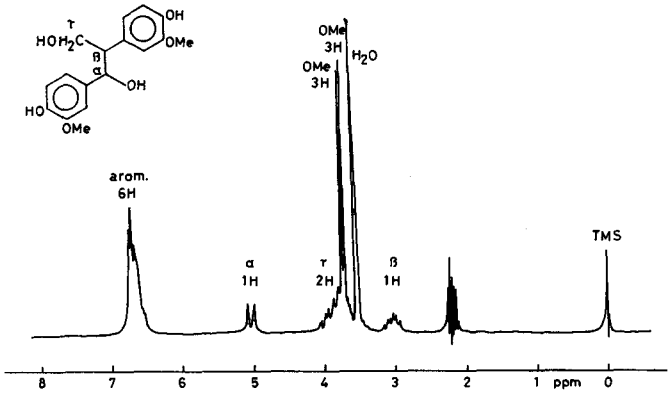


Fig. 7. ^{1}H-NMR spectrum of 1, 2-Bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-propane-1, 3-diol **XXXVII**.

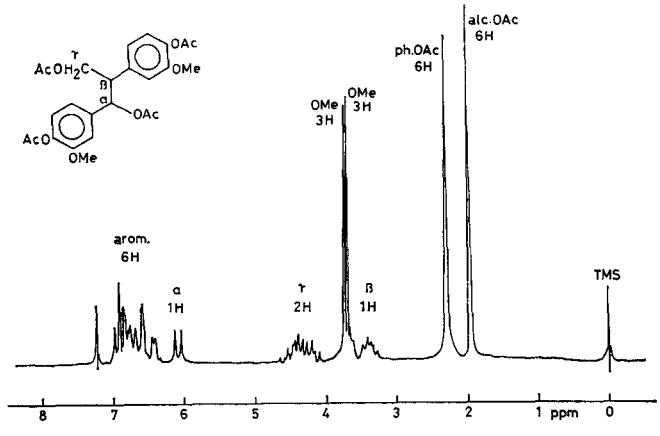
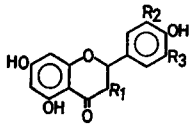


Fig. 8. ^{1}H-NMR spectrum of 1, 2-Bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1, 3-diol tetraacetate **XXXVIIa**.

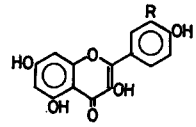
るがいずれも光学不活性である。抽出成分として得られた **XXXVII** の生起についての詳細は不明であるが，リグニン中に存在するこの構造の由来に関し提案されている機構[28]に類似しているものと推察される。

4. 考　　察

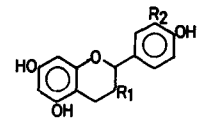
これまでにカラマツの材および樹皮より単離またはTLCおよびGC-MS分析でその存在が確認された物質 (Figs. 9–13) を Table 2 に載せる。



I. $R_1=R_2=OH$, $R_3=H$ (H, S)
II. $R_1=OH$, $R_2=0$-β-D-glucosyl, $R_3=H$ (S)
III. $R_1=OH$, $R_2=R_3=H$ (H, S)
IV. $R_1=R_2=R_3=H$ (H, S)
V. $R_1=R_2=R_3=OH$ (H)



VI. R=OH (H)
VII. R=H (H)



VIII. $R_1=$ ◄ OH, $R_2=OH$ (Bi, Bo)
IX. $R_1=$ ·····OH, $R_2=OH$ (Bi)
X. $R_1=$ ∿∿OH, $R_2=H$ (Bi, Bo)

H: Heartwood, S: Sapwood, Bi: Inner Bark, Bo: Outer Bark

Fig. 9. Flavonoids of *Larix leptolepis*.

Flavonoids. 樹皮抽出物エーテル可溶部のフェノール成分中，flavan の占める割合はかなり高い。内皮では(+)-catechin **VIII** は36% に達し，同可溶部中の lignan は(+)-cathin に対し僅か1.3% 程度である。一方，外皮中の(+)-catechin は6.3% であるが lignan は6.5% と略々同じ程度である。一方，材における flavonoid として主要成分である taxifolin **I** は心材エーテル可溶部中，約61%，辺材では23% に達し，他の flavonoids (**III–VII**) に比べかなり著量に存在し[14]，これら flavonoid は材および樹皮の主要なフェノール成分といえる。Pine 樹皮の研究で，内皮の成分として flavan および flavanonol glycoside が，一方，外皮では前者，後者の aglycone および flavonol 類が存在しているとの報告があるが[29]，今回，カラマツ外皮からは flavan 以外の flavonoid を確認していない。(+)-catechin 以外の flavan として(−)-epicatechin **IX** (TLC), afzelechin **X** (GC–MS) が存在する[15]。しかし，材抽出成分中に flavans は確認できず，さらに野村らがカラマツ当年生枝中のフェノール成分として flavanone の eriodictyol の存在を指摘している[30]が，この化合物をも確認できなかった。taxifolin および(+)-catechin の構造でその水酸基置換は全く同じであり，後者は4位カルボニル基が還元された構造である。また，前者は flavonoid 生合成経路で比較的初期の段階で生成されるのに対し，後者はその略々最終の段階の生成物と考えられており[16]，材と樹皮では生合成に関する酵素群が明らかに異なることを示唆する。さらに後者は tannin や procyanidin の前駆体として知られており，ポリフェノール類の攻究の手がかりを与えるものと考えられる。

Lignans (*β-β-type*). β,γ-dibenzylbutane 構造の lariciresinol **XI**, isolariciresinol **XV**,

Table 2. Phenolic Compounds of *Larix leptolepis* GORD

Compounds		Heartwood	Sapwood	Inner Bark	Outer Bakr	References
Flavonoids						
Flavanonols:						
I	Taxifolin	++	++			1, 8
II	Taxifolin-3′-glucoside		++			8
III	Katsuranin	++	++			1, 8
IV	Naringenin	+	++			8, 14
V	Ampeloptin	+				14
Flavonols:						
VI	Quercetin	++				1
VII	Kaempferol	++				1
Flavans:						
IVII	(+)-Catechin			++	++	14, 35
IX	(−)-Epicatechin			+		14
X	Afzelechin			+	+	15
Phenylpropanoids						
β-β type Lignans:						
XI	Lariciresinol	++	++	+	++	8, 10, 15, 35
XII	Lariciresinol monoacetate			++	++	35
XIII	Lariciresinol-*p*-coumarate	++		++	++	10, 35
XIV	2-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-hydroxymethyl-4-(4-hydroxybenzyl)-tetrahydrofuran	++				10
XV	Isolariciresinol	++	+	++	+	10, 15, 35
XVI	Isolariciresinol mono-*p*-coumarate			++		35

Table 2. continued

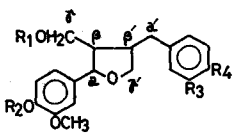
	Compounds	Heartwood	Sapwood	Inner Bark	Outer Bark	References
XVII	Secoisolariciresinol	++	++	+	+	8, 10, 15, 35
XVIII	Pinoresinol	++	++		+	8, 10, 15, 35
Dihydrobenzofuran derivatives:						
XIX	2, 3-Dihydro-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-hydroxymethyl-5-(ω-hydroxypropyl)-7-hydroxybenzofuran		++			9
XX	2, 3-Dihydro-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-hydroxymethyl-5-(ω-hydroxypropyl)-7-methoxybenzofuran		++			9
XXI	2, 3-Dihydro-2-(4-0-β-D-glucopyranosyl-3-methoxyphenyl)-3-hydroxymethyl-5-(ω-hydroxypropyl)-7-hydroxybenzofuran			++		6
XXII	2, 3-Dihydyo-2-(4-0-β-D-glucopyranosyl-3-methoxyphenyl)-3-hydroxymethyl-5-(ω-hydroxypropyl)-7-methoxybenzofuran			++		6
XXIII	2, 3-Dihydro-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-(α-L-rhamnosyloxymethyl)-5-(ω-hydroxypropyl)-7-hydroxybenzofuran			++		6
XXIV	2, 3-Dihydro-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-hydroxymethyl-5-(2-formylvinyl)-7-hydroxybenzofuran	++				10
XXV	2, 3-Dihydro-2-(3, 4-dimethoxyphenyl)-3-hydroxymethyl-5-(2-formylvinyl)-7-hydroxybenzofuran		++			7
Other phenylpropane derivatives:						
Monomers:						
XXVI	Coniferyl aldehyde	++	++			8, 13
XXVII	1-(4-Hydroxyphenyl)-propane-1, 2, 3-triol	++				13
XXVIII	1-0-(β-D-Glucopyranosyl)-3-(4-hydroxyphenyl)-propane-2, 3-diol			++		5
XXIX	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-propane-1, 2, 3-triol	++	++			13

Table 2. continued

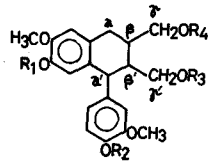
	Compounds	Heartwood	Sapwood	Inner Bark	Outer Bark	References
XXX	Tetracosyl ferulate			+		14
XXXI	1-0-(β-D-Glucopyranosyl)-2-[2-methoxy-4-(ω-hydroxypropyl)-phenoxy]-propan-3-ol			++		3, 5
Dimers:						
XXXII	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-[2-methoxy-4-(ω-hydroxypropyl)-phenoxy]-propane-1, 3-diol			++		5
XXXIII	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-(2-methoxy-4-glycerolphenoxy)-propane-1, 3-diol	++	++			12
XXXIV	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-[2-methoxy-4-(1-propen-3-ol)-phenoxy]-propane-1, 3-diol	++	++			12
XXXV	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-[2-methoxy-4-(formylvinyl)-phenoxy]-propane-1, 3-diol	++	++			12
XXXVI	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-(4-formyl-2-methoxyphenoxy)-propane-1, 3-diol		++			12
XXXVII	1,2-Bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-propane-1, 3-diol	++	++			12, 35
Trimers:						
XXXVIII	Leptolepisol A			++		4
XXXIX	Leptolepisol B			++		4
IL	Leptolepisol C	++				12
ILI	Leptolepisol D	++	++			13
Tetramer:						
ILII	Leptolepisol E	++				11

++: Compounds isolated

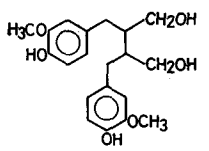
+: Compounds as demonstrated by TLC or GC-MS



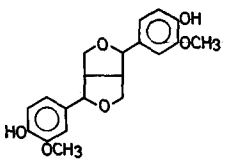
XI. $R_1=R_2=H$, $R_3=OMe$, $R_4=OH$
XIa. $R_1=H$, $R_2=Me$, $R_3=R_4=OMe$
XIb. $R_1=Ac$, $R_2=Me$, $R_3=R_4=OMe$
XII. $R_1=Ac$, $R_2=H$, $R_3=OMe$, $R_4=OH$
XIIa. $R_1=R_2=Ac$, $R_3=OMe$, $R_4=OAc$
XIIb=XI
XIII. $R_1=p$-coumaroyl, $R_2=H$, $R_3=OMe$, $R_4=OH$
XIV. $R_1=R_2=R_3=H$, $R_4=OH$



XV. $R_1=R_2=R_3=R_4=H$ (H, S, Bi, Bo)
XVI. $R_1=R_2=H$, R_3, R_4: p-coumaroyl or H (Bi)
XVIa. $R_1=R_2=Ac$, R_3, R_4: 4-acetoxycinnamoyl or Ac
XVIb. $R_1=R_2=Me$, R_3, R_4: 4-methoxycinnamoyl or H
XVIc.=XV



XVII (H, S, Bi, Bo)



XVIII (H, S, Bo)

H: Heartwood, S: Sapwood, Bi: Inner Bark, Bo: Outer Bark

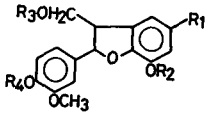
Fig. 10. Lignans of *Larix leptolepis*.

secoisolariciresinol **XVII** およびこれらの esters (**XII**, **XIII**, **XVI**), また tetrahydrofurofran 構造の pinoresinol **XVIII** のいわゆる β-β type lignan は材, 樹皮を問わず樹幹内で広く分布している。しかし, 他のカラマツ *L. lyalli*[31], *L. occidentalis*[32], *L. sibirica* および *L. dahurica*[33] から単離されている considendrin は *L. leptolepis* の材, 樹皮のいずれよりも得られなかった。上記 lignans は共存する flavonoids と比較すると外皮の場合を除き著しく少ない。エーテル可溶部中の lignan について比較すれば, 内, 外皮で大凡そ 1:14 となり外皮に多い特徴を示す。しかし, lignans が元来少量なのか, また著量の flavonoids の為, 分離の過程で充分単離し得なかったのかについては精査する必要があると思われる。また lignan ester についても, 樹皮にはかなり特徴的に存在するが, 化合物 **XIII** が心材より得られているので, この点に精査を要する。

Dihydrobenzofuran derivatives. 7種の化合物 (**XIX–XXV**) は dihydrobenzofuran 構造を有し, lignin の構造と関連して興味ある化合物群である。これらはその側鎖構造に特徴があり, 形成層に隣接する辺材および内皮では propanol 構造を有し, 同種化合物が心材においては formylvinyl 側鎖に酸化を受けている (**XIX**→**XXIV**)。一方, 辺材の化合物 (**XIX**, **XX**) は内皮では配糖体 (**XXI**, **XXII**) として存在し, 樹木の生長過程における含有成分の変換を知る上で興味のある結果である。

Other phenylpropanoids. 12種の phenyl propane の単量体および2量体 (**XXVI–**

XXXVII), 4種の3量体 (**XXXVIII–ILI**) および1種の4量体 (**ILII**) が単離されている。この中, lignoceryl ferulate **XXX** は内皮抽出物中, *n*-ヘキサン可溶部より得られた[14]。これらの化合物の結合様式は lignin のそれと殆んど同じである。とくに, 構造 **XXXVIII** の生起に関しては, *p*-hydroxycinnamyl alcohol 前駆体より生ずる radical のカップリングにより, 側鎖脱離の結果, diarylpropane 構造および glyoxal 誘導体を生ずるという機構が提案されている[28]。化合物 **XXXVIII** も上記機構により生ずることが考えられ, 一方, aldehyde 誘導体と考えられる物質が還元型でしかも配糖体として単離された (化合物 **XXXI**)。arylglycerol-*β*-aryl ether 構造の一群 (**XXXIII–XXXVI**) は材抽出物に顕著であり, その側鎖構造について



XIX. $R_1=CH_2-CH_2-CH_2OH$, $R_2=R_3=R_4=H$ (S)

XX. $R_1=CH_2-CH_2-CH_2OH$, $R_2=Me$, $R_3=R_4=H$ (S)

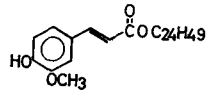
XXI. $R_1=CH_2-CH_2-CH_2OH$, $R_2=R_3=H$, $R_4=\beta$-D-glucosyl (Bi)

XXII. $R_1=CH_2-CH_2-CH_2OH$, $R_2=Me$, $R_3=H$, $R_4=\beta$-D-glucosyl (Bi)

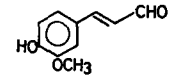
XXXIII. $R_1=CH_2-CH_2-CH_2OH$, $R_2=R_4=H$, $R_3=\alpha$-L-rhamnosyl (Bi)

XXIV. $R_1=CH=CH-CHO$, $R_2=R_3=R_4$ (H)

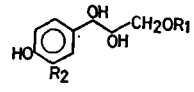
XXV. $R_1=CH=CH-CHO$, $R_2=Me$, $R_3=R_4=H$ (S)



XXX. (Bi)



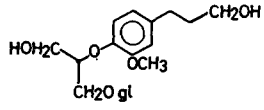
XXVI (H, S)



XXVII. $R_1=R_2=H$ (H, S)

XXVIII. $R_1=\beta$-D-glucosyl, $R_2=H$ (Bi)

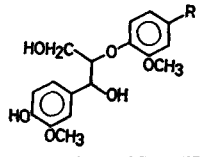
XXIX. $R_1=H$, $R_2=OMe$ (H, S)



XXXI (Bi)

H: Heartwood, S: Sapwood, Bi: Inner Bark, Bo: Outer Bark

Fig. 11. Dihydrobenzofuran derivatives and monomeric phenylpropanoids of *Larix leptolepis*.



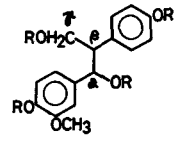
XXXII. $R=CH_2-CH_2-CH_2OH$ (Bi)

XXXIII. $R=CHOH-CHOH-CH_2OH$ (H)

XXXIV. $R=CH=CH-CH_2OH$ (H, S)

XXXV. $R=CH=CH-CHO$ (H, S)

XXXVI. $R=CHO$ (S)

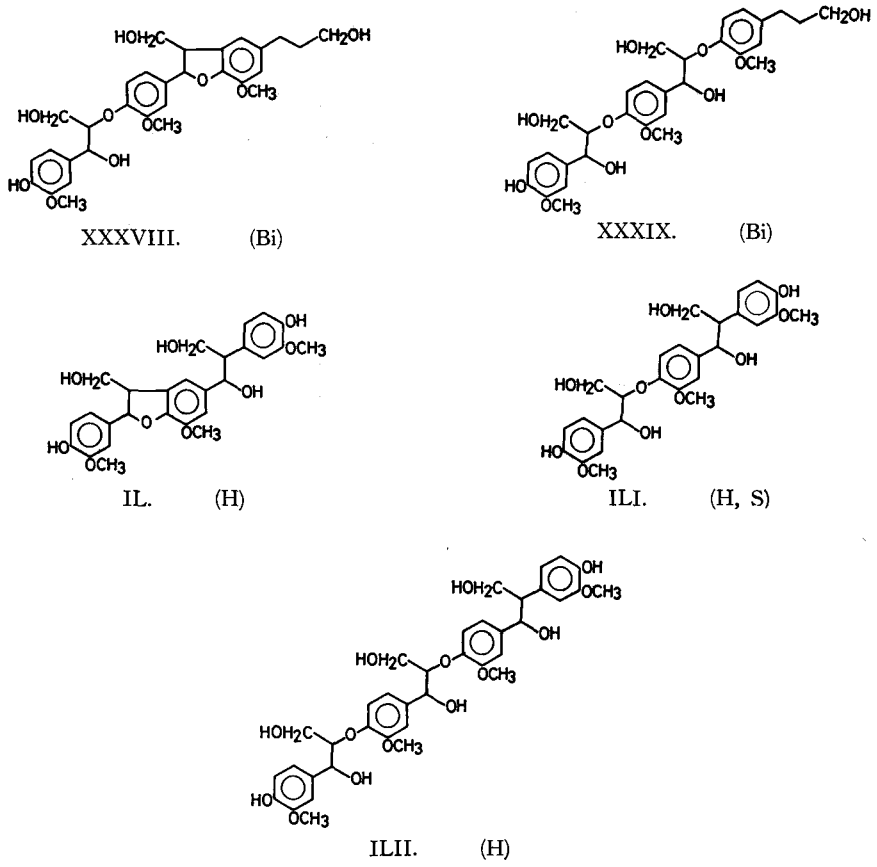


XXXVII. $R=H$ (H, S)

XXXVIIa. $R=Ac$

H: Heartwood, S: Sapwood, Bi: Inner Bark

Fig. 12. Dimeric phenylpropanoids of *Larix leptolepis*.



H: Heartwood, S: Sapwood, Bi: Inner Bark

Fig. 13. Tri- and tetrameric phenylpropanoids of *Larix leptoldpis.*

も材，内皮では前記 dihydrobenzofuran の場合に似ている (**XXXII–XXXV**)。最近，lignan の定義が，*p*-hydyoxyphenylpropane 単位の酸化カップリングにより生成される低分子化合物と拡張される[34] に至り β-β type lignan の他に前記 dihydrobenzofurans および arylglycerol-β-aryl ether 誘導体まで広く lignan に包含される。化合物 **XXXI** および **XXXVII** を抽出成分として単離した事は lignin の生合成のみならず lignan の生合成についても甚だ興味のある知見を与えるものである。phenyl propane の 3 量体および 4 量体も拡張された lignan の範疇に入り，しかもその結合様式も lignin のそれと変らない。しかし，lignin から由来する上記構造の物質は光学不活性であるのに反し，抽出成分として得られた成分はほとんどが光学活性を示し，樹木内における lignin と lignan の生合成の仕組みに差異のある事を示唆するものである。

5. 結 言

樹皮および辺材の抽出物を検索し，1種の flavonoid **VIII**，1種の diarylpropane 誘導体 **XXXVII** および5種の β-β type lignan 類 **XI**, **XII**, **XIII**, **XV**, **XVI** を単離同定した。この中，lignan ester **XII** および **XVI** の単離についての知見は現在までに得られていない。

材および樹皮の主要なフェノール成分は flavonoid であり，しかも材では taxifolin，樹皮では(+)-catechin が主成分で，その生合成の過程で異なる段階の生成物が各部位を特徴づけている。β-β type の lignan 類は広く樹幹内に分布し，また dihydrobenzofuran 誘導体を含む広義の lignan 類も広く存在する。しかしながら，その側鎖構造はかなり特徴的であり，形成層隣接の部位と心材では異なっている。また，phenylpropane の3量体および4量体の単離は lignin の生合成との関連で甚だ興味ある知見を与え，この種の結合様式を有するより高分子成分の存在を示唆する。

日本カラマツ *L. leptolepis* の抽出成分に関して得られた知見は今後の抽出成分の基礎研究ならびに利用研究に一つの手がかりを与える事になるであろう。しかしながら，カラマツの抽出成分に関しての詳細な言及は，さらに外皮のエーテル可溶部以外のフラクションの精査が必要であると共に，抽出物にかなりの量を占める *n*-ヘキサン可溶部（約12～44%：対抽出物）に関しての検討を相俟たねばならない。

文 献

1) 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).
2) SASAYA, T., S. DEMACHI and M. TERAZAWA: “Studies on the Extractives of Larch. II Determination of Flavonoids in *Larix leptoleipis*.”. *Res. Bull. College Experi. Forests, College of Agri., Hokkaido Univ.*, **27**, 429 (1970).
3) MIKI, K. and T. SASAYA: “A Glucoside from the Inner Bark of *Larix leptolepis* GORD.”. *Mokuzai Gakkaishi*, **24**, 671 (1978).
4) MIKI, K., T. SASAYA and A. SAKAKIBARA: “Structures of New Lignans from *Larix leptolepis* GORD.”. *Tetrahedron Letters*, 799 (1979).
5) MIKI, K. and T. SASAYA: “Glycerol Derivatives in the Inner Bark of *Larix leptolepis* GORD.”. *Mokuzai Gakkaishi*, **25**, 361 (1979).
6) MIKI, K. and T. SASAYA: “Dihydrobenzofuran Derivatives from Inner Bark of *Larix leptolepis* GORD.”. *ibid.* **25**, 437 (1979).
7) TAKEHARA, T. and T. SASAYA: “Lignans from the Sapwood of *Larix leptolepis* GORD.”. *ibid.*, **25**, 516 (1979).
8) 竹原太賀司・笹谷宣志：“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—”, 北大演報, **36**, 681 (1979).
9) TAKEHARA, T. and T. SASAYA: “Dihydrobenzofuran Derivatives from Sapwood of *Larix leptolepis* GORD.”. *Mokuzai Gakkaishi*, **25**, 660 (1979).
10) MIKI, K., K. ITO and T. SASAYA: ”Lignans from Heartwood of *Larix leptolepis* GORD.”. *ibid.*, **25**, 665 (1979).
11) MIKI, K., T. SASAYA and A. SAKAKIBARA: “A New Lignan Consisting of Four Guaiacyl

Group from *Larix leptolepis* GORD.". *ibid.*, **25**, 678 (1979).

12) MIKI, K., T. TAKEHARA, T. SASAYA and A. SAKAKIBARA: "Lignans from *Larix leptolepis* GORD.". *Phytochemistry*, **19**, 449 (1980).

13) 三木啓司: "Lignans of *Larix leptolepis* GORD.". 博士論文, 北海道大学 (1980).

14) SASAYA, T., K. MIKI and T. TAKEHARA: "Extractives of Japanese Larch *Larix leptolepis* GORD.". presented at the ACS/CSJ Chemical Congress, Honolulu, Hawaii, April, 1979.

15) 笹谷宜志・三木啓司・高田 亘: 未発表.

16) HAHLBROCK, K. and H. GRISEBACH: "Biosynthesis of Flavonoids". "The Flavonoids", Ed. by J. B. HARBORNE *et al.*, Chapman and Hall (London), p. 866 (1975).

17) HASLM, E.: "Structure, Conformation and Biosynthesis of Natural Procyanidins". "Flavonoids and Bioflavonoids Current Research Trends", Ed. by L. FRAKAS *et al.*, Elsevier Scientific Publishing Co. (Amsterdam), p. 97 (1977).

18) HASLM, E.: "Chemistry of Vegetable Tannins". Academic Press, p. 66 (1966).

19) HAKAMORI, S.: "A Rapid Permathylation of Glycolipid, and Poly-Saccharide Catalyzed by Methylsulfinyl Carbanion in Dimethyl Sulfoxide". *J. Biochem.* (Tokyo), **55**, 205 (1964).

20) FONSECA, S. F., J. D. P. CAMPELLO, L. E. S. BARATA and E. A. RUVEDA: "^{13}C-NMR Spectral Analysis of Lignans from *Araucaria angustifolia*". *Phytochemistry*, **17**, 499 (1978).

21) TAKEHARA, T., T. KOBAYASHI and T. SASAYA: "Extractives of Todomatsu *Abies sachalinensis* MASTERS. I. Lignan Esters in the Compression and Opposite Woods from Leaning Stem". *Mokuzai Gakkaishi*, **26**, 274 (1980).

22) 徳岡康雄・醍醐晧二・竹本常松: "*Epimedium* 属植物の成分研究 (第3報). イカリソウの Lignans". 薬誌, **95**, 557 (1975).

23) PELTER, A.: "The Mass Spectra of Some Lignans of the 1-Phenyl-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalene Series". *J. Chem. Soc.* (C), **74**, (1968).

24) POPOFF, T. and O. THEANDER: "The Constituents of Conifer Needles. VI. Phenolic Glycosides from *Pinus sylvestris*". *Acta Chem. Scand.*, **B 31**, 329 (1977),

25) NAKATSUBO, F. and T. HIGUCHI: "Synthesis of 1, 2-Diarylpropane-1, 3-Diols and Determination of their Configration". *Holzforschung*, **29**, 193 (1975).

26) NIMZ, H.: "Über die mild Hydrolyse des Buchenlignins. III. Isolierung von zwei weiteren Abbauphenolen mit einer 1, 2-Diarylpropan-Strutur". *Chem. Ber.*, **99**, 469 (1966).

27) SANO, Y. and A. SAKAKIBARA: "Hydrolysis of Lignin with Dioxane and Water. VII. Isolation of Dimeric and trimeric Compounds with 1, 2-Diarylpropane Structure". *Mokuzai Gakkaishi*, **16**, 121 (1970).

28) LUNDQUIST, K., G. E. MIKSCHE, L. ERICSSON and L. BERNDTSON: "Über das Vorkommen von Glyceraldehyd-2-Aryläther strukturen im Lignin". *Tetrahedron Letters*, 4587 (1967).

29) HEMINGWAY, R. W. and G. W. MCGRAW: "Progress in the Chemistry of Shortleaf and Loblolly Pine Bark Flavonoids". *Proc. 8th Cellulose Conference.* III. *Applied Polymer Symposia*, Ed. by T. E. TIMELL, Interscience Publication, p. 1349 (1975).

30) 野村一高・武藤憲由: "カラマツ当年生枝の成分に関する研究 (III). 生長休止期のフェノール性成分". 日林誌, **58**, 258 (1976).

31) NAIR, G. V. and E. VON RUDLOFF.: "Chemical Composition of the Heartwood Extractives of *Larix lyalli*". *Can. J. Chem.*, **37**, 177 (1960).

32) GIWA, S. A. O. and E. P. SWAN.: "Heartwood Extractives of a Western Larch Tree (*Larix occidentalis* NUTT.)". *Wood and Fiber*, **7**, 216 (1975).

33) LEPTOVA, K. I., N. YA. TYUKAVNIKA and L. I. RYZHOVA.: "Lignans from *Larix dahurica* and *Larix sibirica* Wood". *Khim. Prir. Soedin*, **7** (6), 892 (1971).

34) MCCREDIE, R. S., E. RITCHIE and W. C. TAYLOR: "Constituents of *Eupomatia* Species.

The Structure and Synthesis of Eupomatene, a Lignan of Novel Type from *Eupomatia laurina* R. Br.". *Aust. J. Chem.*, **22**, 1011 (1969).

35) 笹谷宜志・竹原太賀司・三木啓司・榊原 彰: 本報.

Summary

In the investigation of the extractives of *Larix leptolepis* Gord., forty phenolic compounds were obtained from the wood and bark to date. In further examination of the phenolics of the same source, a flavonoid **VIII** and five lignans **XI**, **XII**, **XIII**, **XV** and **XVI** were isolated from the bark, and a diaylpropane **XXXVII** was obtained from the sapwood, respectively. In this paper, we deal with the structural elucidation of these compounds and the feature of pnenolic compounds in the stem together with the previous findings for extractives.

The yields for the extractives from the wood and bark were shown in Table 1. The ethanol extracts of the heart- and sapwood and outer bark are 2.59%, 1.52% and 4.52%, respectively, and that of the inner bark is a considerable amount more than those of above samples (18.21%). From the results of TLC, it indicates that flavonoids of wood and bark are mainly fractionated by ethyl ether, and hydrophilic compounds are chiefly extracted by ethyl acetate, methyl ketone and *n*-butanol, respectively.

Compounds **VIII**, **XI**, **XIII** and **XV** were identified as (+)-catechin, lariciresinol, lariciresinol *p*-coumarate and isolariciresinol in comparison with authentic specimens, respectively.

Compound **XII** (M^+: m/e 402.1695, *Calcd. for* $C_{22}H_{26}O_7$: 402.1679; $[\alpha]_D^{20}+39.3°$) was isolated from the ethyl ether solubles of both bark samples. **XII** has a absorption band at 1730 cm^{-1} in the IR spectrum. The NMR spectrum of this compound indicates a singlet at 1.95 ppm which is assignable to three protons of an alcoholic acetoxyl group and other signals are closely similar to that of lariciresinol (Fig. 1). A multiplet at 4.20 ppm is attributable to a proton at γ' position and shifted slightly to down-field than that (3.6～4.0 ppm) of lariciresinol. This may be interpreted that an acetyl group is linked to the carbinol moiety in the structure **XII**. From these findings and the result of the MS spectrum (Fig. 2), compound **XII** is identified as lariciresinol monoacetate, and the isolation for this compound has not been reported as yet.

Compound **XVI** (M^+: m/e 506.1953, *Calcd. for* $C_{29}H_{30}O_8$: 506.1941; $[\alpha]_D^{21}+91.6°$) was obtained from the ethyl ether solubles of the inner bark. **XVI** has absorption maxima at λ_{max} 315 nm in the UV spectrum and at ν_{max} 1690 cm^{-1} in the IR spectrum, respectively. The NMR spectrum of tetraacetate **XVIa** (M^+: m/e 674) exhibits the presence of an alcoholic (2.02 ppm) and three phenolic acetoxyls (2.19 and 2.27 ppm). Furthermore, two doublets at 6.32 (1 H, $J=16.0$ Hz, β'') and 7.54 (1 H, $J=16.0$ Hz, α'') ppm are assigned to two olefinic protons and other two doublets at 6.91 (2 H, $J=8.0$ Hz, arom.) and 7.47 (2 H, $j=8.0$ Hz arom.) ppm originate from 1, 4-substituted benzene ring (Fig. 3). This suggests the presence of a *p*-hydroxycinnamoyl group in the structure **XVI**. By hydrolysis with methanolic potassium hydroxide, **XVI** yielded isolariciresinol and *p*-coumaric acid. To determine the position of linkage of acyl group, **XVI** was fully methylated by the Hakomori's method, but yielded isolariciresinol tetramethyl ether **XVIc** (M^+: m/e 416; mp 110°C). The position of ester bond therefore could not be ascertained. However, the results of the UV, IR, NMR and MS (Fig. 4 and 5) spectra of this compounds support that **XVI** is to be isolariciresinol mono-*p*-coumarate.

This compound has not been reported to date for isolation such as compound **XII**.

Compound **XXXVII** ($[\alpha]_D^{20}$ -4.6°; mp 158~158°C) was isolated from the chloroform solubles of the sapwood. A parent ion in the MS spectrum of this compound could not be found and, however, the characteristic ions appear at m/e 302.1111 (*Calcd. for* $C_{17}H_{18}O_5$: 302.1154) and m/e 272.1020 (*Calcd. for* $C_{16}H_{16}O_4$: 272.1044). The former originates from the structure **XXXVII** by the loss of a mole of water, followed by the elimination of a HCHO group gives rise to a stable 4, 4′-dihydroxy-3, 3′-dimethoxystilbene moiety (m/e 272) (Fig. 6). A doublet at 5.05 (J=5.0 Hz) ppm in the NMR spectrum of this compound is assigned to a proton of α position in the structure **XXXVII** (Fig. 7). Furthermore, a singlet at 1.96 ppm in the NMR spectrum of tetraacetate **XXXVIIa** (M^+. m/e 488.1721, *Calcd. for* $C_{25}H_{28}O_{10}$: 488.1683) is attributable to two alcoholic acetoxyls and other singals at 3.37, 4.48 and 6.08 (*d*, J=6.0 Hz) ppm are due to protons at β, γ and α positions in the diarylpropane structure (Fig. 8). All of these results support the structure **XXXVII**, namely 1, 2-bis-(4, 4′-dihydroxy-3, 3′-dimethoxyphenyl)-propane-1, 3-diol. This compound was already obtained from the heartwood of the same source. Also, it suggests that **XXXVII** is to be the erythro isomer of two distreomers from the behaviour of the coupling constat of H_α of **XXXVII** and alcoholic acetoxyls of tetraacetate **XXXVIIa** in the NMR spectroscopy.

Phenolic compounds (Fig. 9-13.) in the extractives of *L. leptolepis* including those demonstrated by TLC or GC-MS are summarized in Table 2. It could be confirmed that two major classes of phenolics in the extractives are flavonoids and phenylpropanoids.

Flavonoids in wood are predominantly flavanonols, but flavans in bark are reversed. Flavonoids in the heartwood are taxifolin **I** and katsuranin **III** accompanying a small amount of compounds **IV**-**VII**, and taxifolin comprises about about 61% of the ethyl ether solubles (1.2% on an oven-dried wood basis). Meanwhile, those of the sapwood are compound **I**, taxifolin-3′-glucoside **II**, **III** and narimgenin **IV**, and the former corresponds to about 23% of the same solubles (0.08% on an oven-dried wood basis). The ethyl ether soluble fraction of the inner bark contains (+)-catechin **VIII** and (−)-epicatechin **IX** and the same solubles of the outer bark occurs only compound **VIII**. (+)-Catechin in the inner and outer bark comprises about 0.45% and 0.08% based on a oven-dried bark basis, respectively.

The β-β type lignans may be widespreded in the stem of *L. leptolepis*. Lignans in the ethyl ether solubles of the outer bark occur a considerable amount than that of the inner bark and are estimated the ratio 14:1. It also appears that lignans in the bark compared with that of the wood are characterized by acylated lignans.

Dihydrobenzofuran derivatives are widely distributed in the stem such as the β-β type lignans. It shows a remarkable feature that those compounds in the sapwood and inner bark neiboring cambial zone have a propanol moiety in that structure as a side chain and furthermore this group in the heartwood is converted into a formylvinyl group by oxidation (**XIX**-**XXIV**). Also, compounds **XIX** and **XX** in the sapwood occur as glycosides (**XXI** and **XXII**) in the inner bark.

Further, many phenylpropanoids, which have almost the same linkage existed in lignin, are obtained from the wood and bark. The biogenesis of these compounds may be closely related to that of lignin. However, lignin and its degradation products are always inactive optically, but phenylpropanoids including di-, tri- and tetramer isolated from the wood and bark are almost active, except a few compound like to **XXVI** and **XXX**.

These findings provide a clue to subsequent study of the chemistry of the extractives in japanese larch, although more detailed search is neccessary for the outer bark and the *n*-hexane solubles for each sample.