



Title	樹幹内における抽出成分の分布と堆積(第I報): カツラ材のフラボノイドの分布
Author(s)	笹谷, 宜志; SASAYA, Takashi
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 44(1), 381-394
Issue Date	1987-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/21208
Type	departmental bulletin paper
File Information	44(1)_P381-394.pdf



樹幹内における抽出成分の 分布と堆積 (第I報)

—カツラ材のフラボノイドの分布*—

笹谷 宜志**

Distribution and Accumulation of Extractives
in Tree Trunk. I.

—Distribution of flavonoids in Katsura *Cercidiphyllum
japonicum* SIEB. et ZUCC. wood*—

By

Takashi SASAYA**

要 旨

材形成とくに心材形成機構解明の観点から、材中の抽出成分に着目し、その樹幹内における分布と堆積を検討した。カツラ材の形成層隣接辺材より髓に至る8部位の flavonoids の分布を検索した。アルコール抽出物は辺材中心材に向い徐々に増加し、辺、心材境界内側心材で急増し最高値に達した。以後、髓に向い漸減する分布型を示した。抽出物中、辺材の flavonoids は flavanonols, flavonols および glycosides から構成され、その種類も限られ、量的にも少ない。一方、心材では glycosides は殆んど消失し、flavanonols, flavonols から構成され、しかも辺材で見出されない成分が新たに出現し、量的にも辺材に比べ高い値を示した。とくに注目すべき事は flavonoid 基本構造に新たに水酸基置換が増加した事であり、心材化に伴う著しい化学変化が生じた事である。このような化学変化は心材化と強く関連している事を示唆する。

キーワード： カツラ材、抽出成分、辺材、心材、フラボノイド。

1986年8月29日受理 Received August 29, 1986.

* この報告は“カツラ材の抽出成分”の第3報として取扱う。第2報は文献2)である。

This report is regarded as Report III in the series “Extractives of Katsura *Cercidiphyllum japonicum* SIEB. et ZUCC.”, and Report II is reference 2.

** 北海道大学農学部林産学科木材化学講座

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

目 次

1. 緒 言	382
2. 実 験	383
2.1 試 料	383
2.2 クロマトグラフ	383
2.2.1 薄層クロマトグラフ (TLC)	383
2.2.2 ガスクロマトグラフ (GC)	383
2.3 シリル化	383
3. 結果および考察	384
4. 結 言	392
謝 辞	392
文 献	392
Summary	393

1. 緒 言

樹木の抽出成分は科、属および樹種間は勿論の事、同一個体の各部位においても、その種類、量にかなりの差異が認められる。これらの差異を基に、抽出成分の樹幹内における挙動は植物化学分類学に貢献する事が大きい。樹木の辺・心材間には抽出成分の質的・量的な相違が認められ、とくに心材中には特異的な成分を含有する事も多く、このような成分が心材成分といわれる所以である。又、樹皮部と木部間では木部内におけるより著しい量的差異を示す。樹木の生長過程において、抽出成分の樹幹内での変化は木材形成の観点からも関心事である。フラボノイドは広く植物界に見出される成分の1つであり、その樹幹内での分布と堆積の変動は材形成とくに心材形成に関連があると考えられ、それらの精査は心材形成機構の解明に有力な手がかりを与えるものと推察される。

カツラは (*Cercidiphyllum japonicum* SIEB. et ZUCC.) 着色心材を有する樹種の1つである。この材の主要な抽出成分はフラボノイドであり、これまでに辺材より3種の flavonol glycosides (化合物 IX, X, XI) が、一方、心材より3種の flavanonols (化合物 I, II, III), 1種の flavanone (化合物 VII), および3種の flavonols (化合物 IV, V, VI) が各々単離された^{1,2)}。辺材に特徴的に見出された glycosides は心材には殆んど観察されない。この事は心材化に伴いこれらの flavonoids の化学変換が行われた事を示唆する。

本研究はこれらカツラ材の flavonoids の半径方向での分布および量的変化を検討し、心材化と抽出成分の化学的変化の関連性を考察するものである。

2. 実 験

2.1 試 料

本研究に用いた抽出物は前報¹⁾で調製したものである。カツラ (樹齢 125 年, 胸高径 47 cm, 樹高 24.5 m) の地上高 7.3 m (同高径 35.5 cm) より上, 下 5 cm 幅の 2 枚の円板を採取した。この 1 枚の円板の木口面を bisdiazotized benzidine (BDB) で処理し着色状態を観察した。心材は橙褐色に, 辺材は心材側で橙赤色に着色した。しかし, 形成層側の辺材部位 (S_0) は淡黄か殆んど発色しない状態であった。この結果を基に, 他の円板を形成層部位より髓に向い辺材内で連続に 4 箇所 (S_0, S_1, S_2, S_3), 心材内で不連続に 4 箇所 ($H_1, H_2, H_3, \text{pith}$) に分け, 円板内半径方向の試料とした (Fig. 1)。

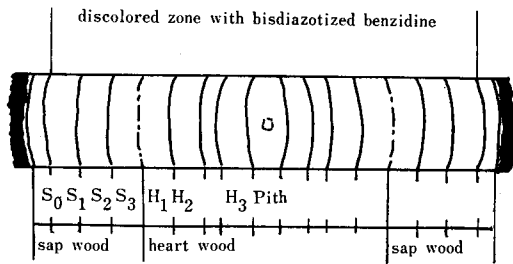


Fig. 1. Sampling mode.

各部位木粉のエタノール抽出物 (S_0 : 1.8%,

S_1 : 1.0%, S_2 : 2.3%, S_3 : 2.8%, H_1 : 4.8%, H_2 : 4.6%, H_3 : 3.8%, pith: 4.4%) を得た。各抽出物は含有成分の定性・定量の為のガスクロマトグラフ (GC) の試料とした。

2.2 クロマトグラフ

2.2.1 薄層クロマトグラフ (TLC)

前報¹⁾同様, TLC は kieselgel (nach Stahl) で作層し, 展開溶媒として toluene:ethyl-formate:formic acid=5:4:1 を用いた。顕色剤は UV 光, diazotized sulfanilic acid (DSA), BDB, FeCl_3 および 50% H_2SO_4 を用いた。

2.2.2 ガスクロマトグラフ (GC)

Glycosides は OV-1 (1%) [100~300°C (2.5°C/min, FID, Inj. temp. 330°C, N_2 35 ml/min, 1 m (stainless steel): GC-I], flavanones および flavanonols は OV-1 (1%) [180°C (isotherm.), FID, Inj. temp. 330°C, N_2 65 ml/min, 1 m (stainless steel): GC-II], flavonols は OV-17 (1%) [100~300°C (4°C/min), FID, Inj. temp. 320°C, N_2 50 ml/min, 1 m (glass): GC-III] の固定相および条件で測定した。クロマトグラムの同定は各標品との比較で行い, また各化合物の定量は各標品の検量線と比較し算出した。

2.3 シリル化

試料および標品 (I-XIV) の各 2~3 mg をシリル化剤 (pyridine:hexamethyldisilazane:trimethylchlorosilane=10:2:1) 0.5 ml に溶解し, 70°C で 30 min 加熱反応させた。反応後, 溶媒を減圧下留去し, 生成物に 20 μl の無水 pyridine を加え, 生じた沈でんを遠心分離 (3 × 10³ rpm, 5 min) し, その上澄液を GC の試料とした。

3. 結果および考察

カツラ材木口面の BDB による呈色試験の結果、心材は黄褐色に、辺材では着色の異なる部位に識別し得る反応を示した (Fig. 1)。心材に近い辺材は橙赤色を呈し、一方、形成層に隣接する辺材は淡黄色を呈するか、又は殆んど呈色を示さない。この現象は他の試薬 - DSA, FeCl₃ によっても観察される³⁾。辺材内でこのように異なる反応を示すのは各々に含有される成分に何らかの差異のある事を示唆する。さらに類似の現象は戸外に1年間放置した円板上でも観察された。呈色試験に用いたカツラ材円板の着色面を裏側にし、未処理面を表側にして1年間戸外に放置すると、全体として褪色し、心材には割れを生じているが、辺材の一部は著しく黒変した (Photo 1)。この黒変した部分は BDB により橙赤色を呈した部位とほぼ一致する。これは戸外での暴露に際し、強く酸化を受ける成分が辺材のこの部位に存在する事を示唆する。

TLC による8部位抽出物の検索の結果、辺材は既に報告されている3種の flavonol glycosides: populin IX¹⁾, tumbledin-3-O-glucoside X¹⁾, trifolin XI²⁾ の他、新たに flavanone の katsuranin I, flavonol の kaempferol IV および gallic acid XIV の存在を示した。一方、心材は前報同様に flavonoid aglycones^{1,2)} が主要成分である。flavanones の I, taxifolin II, ampeloptin III, flavonols の IV, quercetin V, myricetin VI の他、微量の flavanone の naringenin VII が確認された。又新たに心材から辺材同様 gallic acid も確認された。naringenin VII は極めて少量であり GC のクロマトグラム上で識別するのが困難であった。glycosides は辺材の特徴的成分であるが、心材では TLC 上で H₁ 部にのみ認められ、3種の化合物 IX, X, XI の総和は 0.19% であり、H₁ 部の全 aglycone の 3.35% に比べ極めて少ない (Table 1)。この glycosides の存在は S₃ と H₁ 部の試料調製の際に、辺材が混入したものか、又は未だ glycosides が脱グリコシド化されずに H₁ 部に留まったものかは本研究の結果からは断定できない。

flavonoids の定量の為に用いた14種の標品 (I—XIV) の中、化合物 VIII, XII および XIII は TLC 上でも GC クロマトグラム上でも確認されなかった。又3種の glycosides IX, X および XI の Rt (retention time) がかなり接近しており、このクロマトグラム上のピークを合し glycosides として取扱った。GC による各成分の結果を Table 1 に、又各部抽出物当りの各成分の割合を Fig. 2 に、さらに半径方向での各成分の分布状態を Fig. 3 に示す。

全抽出物の円板内半径方向における分布は形成層隣接の辺材より辺・心材境界に向いゆるやかに増加し、その境界内側の心材 (H₁) で著しく増加し以後随に向い漸減していく。この傾向はカラマツ樹幹内半径方向における抽出物および flavonoids の分布型と極めてよく一致する⁴⁾。S₀ における gallic acid は抽出物当り 13%、全 aglycones は僅かに 1%、glycosides は 5% であるが、隣接の S₁ 部では各々 13%、26%、8% と aglycone の急激な増加を示した

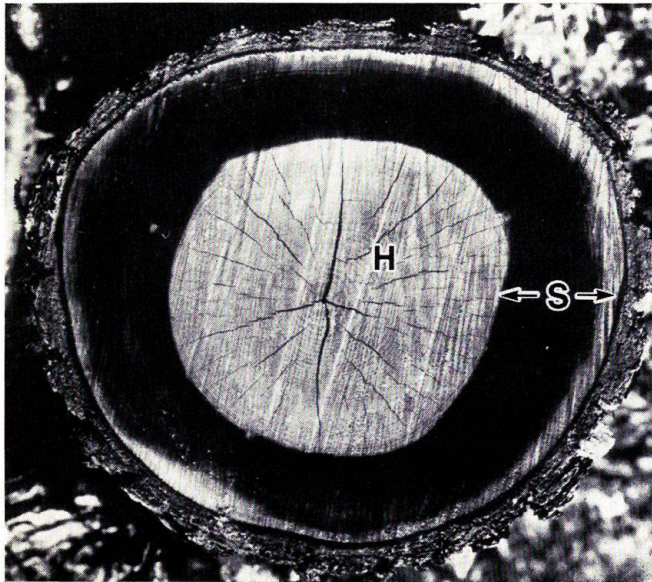
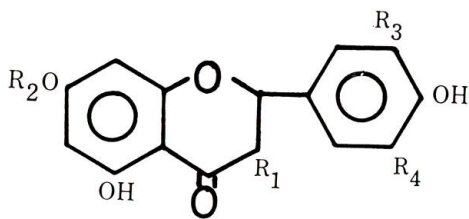
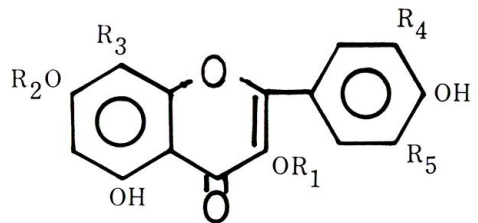


Photo 1. Weathered cross-section of katsura wood.

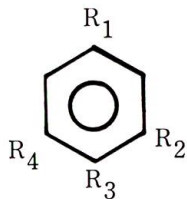
H: heartwood
S: sapwood



- I. $R_1=OH, R_2=R_3=R_4=H$ katsuranin
- II. $R_1=R_3=OH, R_2=R_4=H$ taxifolin
- III. $R_1=R_3=R_4=OH, R_2=H$ ampeloptin
- VII. $R_1=R_2=R_3=R_4=H$ naringenin
- VIII. $R=O\text{-rhamnoglucosyl}, R_2=R_3=R_4=H$ naringin



- IV. $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=H$ kaempferol
- V. $R_1=R_2=R_3=R_5=H, R_4=OH$ quercetin
- VI. $R_1=R_2=R_3=H, R_4=R_5=OH$ myricetin
- IX. $R_1=R_3=R_4=R_5=H, R_2=\text{glucosyl}$ populnin (KE-1)
- X. $R_1=\text{glucosyl}, R_2=R_4=R_5=H, R_3=\text{OMe}$ 3-O-glucosyl-tumbletin (KE-2)
- XI. $R_1=R=\text{galactosyl}, R_2=R_3=R_4=R_5=H$ trifolin (KE-12)
- XII. $R_1=\text{rhamnosyl}, R_2=R_3=R_5=H, R_4=OH$ quercitrin
- XIII. $R_1=\text{rhamnoglucosyl}, R_2=R_3=R_5=H, R_4=OH$ rutin

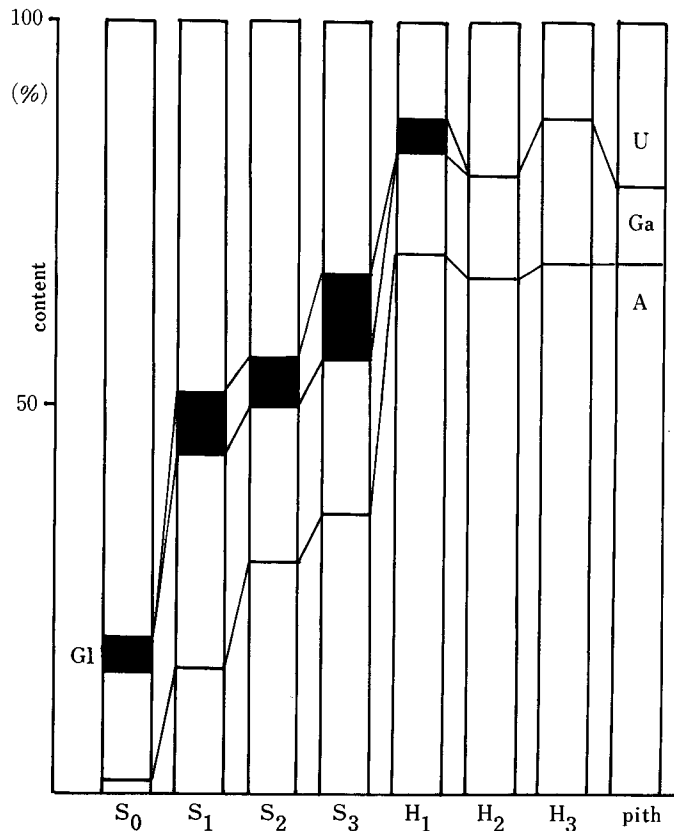


- XIV. $R_1=\text{COOH}, R_2=R_3=R_4=OH$ gallic acid
- XV. $R_1=-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}, R_2=R_4=H, R_3=\text{tritium } (^3\text{H})$ 4-(H)-cinnamic acid
- XVI. $R_1=-\text{CH}_2-\text{CHNH}_2-\text{COOH}, R_2=R_3=R_4=H$ phenylalanin
- XVII. $R_1=-\text{CH}_2-\text{CHNH}_2-\text{COOH}, R_2=R_3=OH, R_4=H$ dopa

Table 1. Distribution and accumulation

		ethanol extract	glycosides a	total aglycones b	gallic acid c	a + b + c
Sapwood	S ₀	1.8	0.09	0.02	0.24	0.35
	S ₁	1.0	0.08	0.26	0.18	0.52
	S ₂	2.3	0.14	0.70	0.48	1.32
	S ₃	2.8	0.27	1.00	0.59	1.86
Heartwood	H ₁	4.8	0.19	3.35	0.62	4.11
	H ₂	4.6	0.00	3.06	0.62	3.68
	H ₃	3.8	0.00	2.62	0.74	3.36
	pith	4.4	0.00	3.04	0.43	3.47

* Percentage on a wood basis.



A: total aglycones, Ga: gallic acid, Gl: glycosides
U: unidentified

Fig. 2. Components in ethanol extracts from each fraction.

of extractives in katsura wood

(%)*

flavanonols				flavonols			
katsuranin I	taxifolin II	ampeloptin III	I + II + III	kaempferol IV	quercetin V	myricetin VI	IV + V + VI
0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01
0.15	0.00	0.00	0.15	0.11	0.00	0.00	0.11
0.34	0.00	0.00	0.34	0.36	0.00	0.00	0.36
0.62	0.00	0.00	0.62	0.38	0.00	0.00	0.38
0.42	0.26	1.62	2.30	0.17	0.17	0.48	1.04
0.23	0.33	1.52	2.03	0.12	0.12	0.46	0.98
0.15	0.32	1.17	1.64	0.07	0.07	0.52	0.95
0.12	0.52	1.31	1.95	0.02	0.02	0.53	1.09

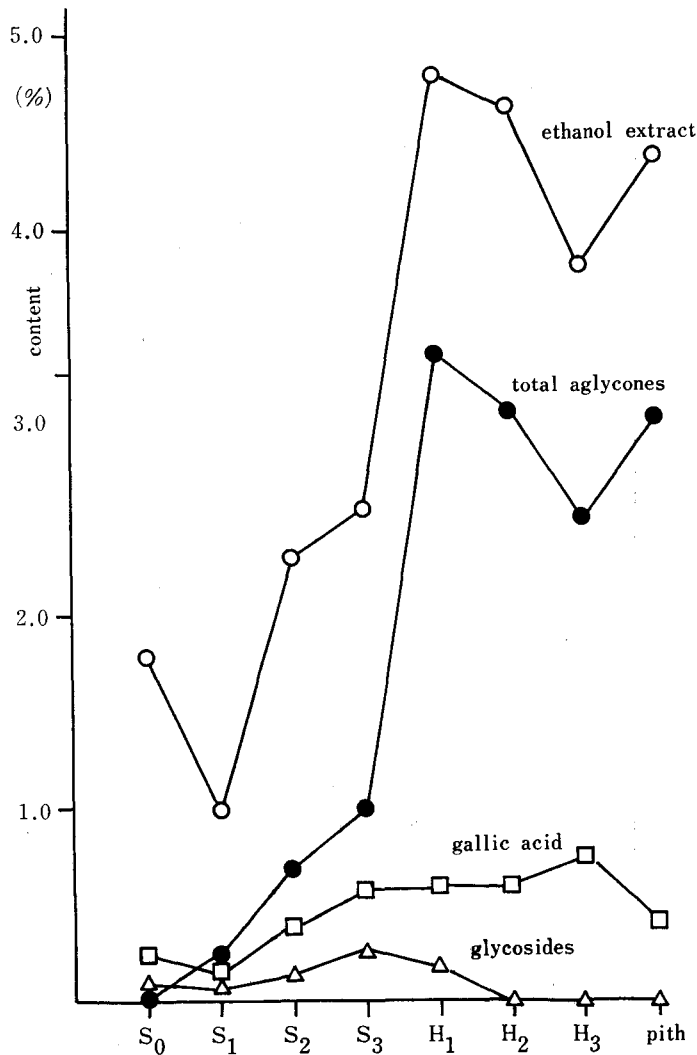


Fig. 3. Distribution of extractives in katsura wood.

(Fig. 2). 又抽出物中の未同定部分は S_0 部で 80%, S_1 部で 48% を占める。gallic acid の高い値による金属イオンとの反応が期待されるが、むしろこれら試薬に対する低い感受性の成分 (恐らく未同定部) の存在により着色し難い結果を示したものと推定される。従って全 aglycones の高い S_1 部では S_0 部と異なり発色したと考えられる。この事は有機試薬および金属イオン試薬による呈色反応の結果を直接反映している。この未同定部は S_0, S_1, S_2, S_3 各部で各々 80%, 48%, 42%, 33% と減少していく。一方, $H_1, H_2, H_3, \text{pith}$ 各部では 13%, 19%, 11%, 21% とかなり一定していない。しかし辺材から心材へ移行する際, 20% 程減少する。このような現象は S_0 部と S_1 部の間でも観察される。この未同定部の変動が含有成分の化学的变化に関連があるものと推察され、とくに S_3 部から H_1 部で未同定部のかなりの減少は心材内の多種の

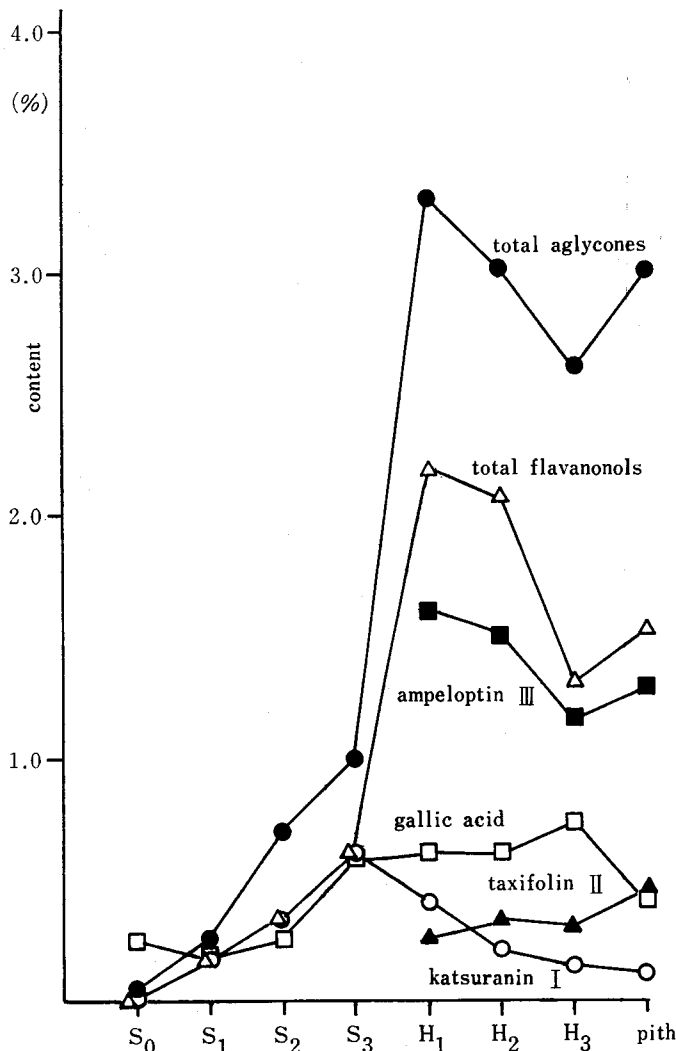


Fig. 4. Distribution of flavanols in katsura wood.

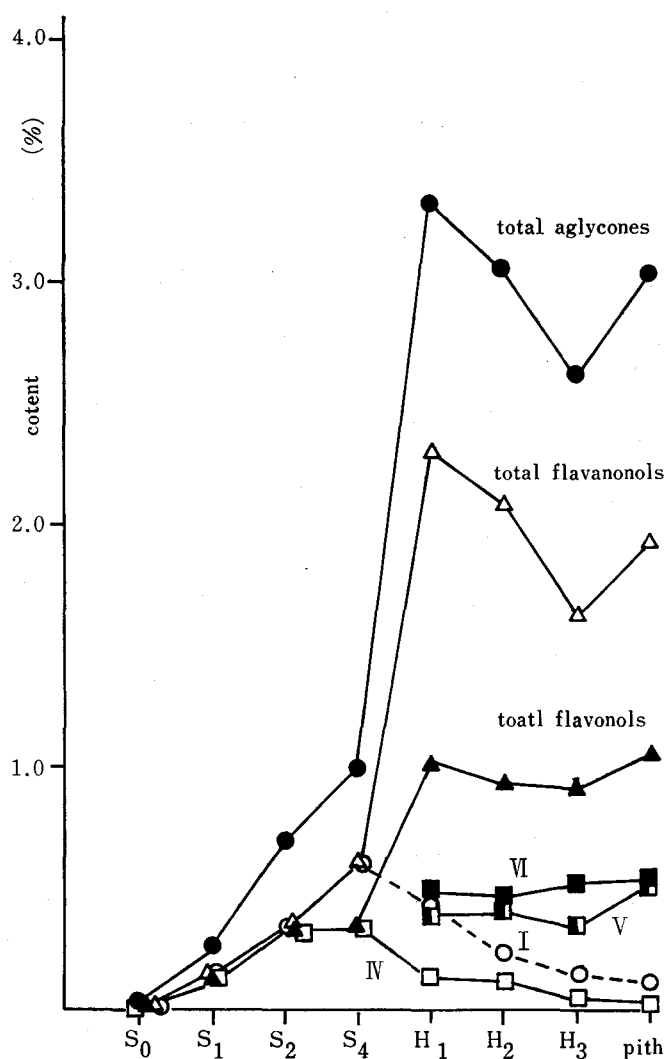
flavonoids の出現と深く関係があると推測される。

半径方向での aglycones の分布は抽出物と同様の傾向を示す。gallic acid は 0.18%~0.74% の範囲で略々一様に分布し他の化合物とは異った挙動を示す (Fig. 4)。一方, glycosides は量的には高くないが, 特に辺材に見出され, 心材内では殆んど消失する。これは心材化に伴い脱グリコシド化を生じた事を示唆する。辺材中の aglycones は flavanonol の katsuranin I および flavonol の kaempferol IV のみより成り, 両化合物の水酸基置換は全く同一であり, 後者は前者の酸化成績体である。辺材中の glycosides は aglycones kaempferol IV の 7-O-glucoside IX, 3-O-galactoside XI, 3-O-glucosyltumbletin が主要成分であり, これら glycosides と aglycones I, IV との辺材内での共存は, 辺材内しかも形成層の内側 S_0 部においてすら, 酸化, グリコシド化又は脱グリコシド化が行われている事を示す (Figs. 4, 5)。木口面の呈色反応で Fe^{3+} 試薬による黒青色の着色³⁾ は一様に分布する gallic acid に帰因するが, さらに心材には gallic acid と同じ水酸基置換の部分構造を有する ampeloptin III が著量に存在するため, その相乗効果でより強く着色する。

カツラ材の含有 flavonoids で最も特徴的な事は心材内における flavanonols の挙動であり, taxifolin II および ampeloptin III の出現である (Fig. 4)。半径方向における全 flavanonols の分布は抽出物や全 aglycones のそれと同様である。化合物 I は S_0 部で 0.01%, S_3 部で最高の 0.62% に達した後, H_1 部で 0.42%, pith 部で 0.12% と減少する。辺材内の flavanonol は katsuranin I のみであるが, 心材内では I の他, 化合物 II および III が出現する。taxifolin II は心材内で一様に分布する傾向を示す。しかし, ampeloptin はとくに H_1 部において高い値を示し, 1.62% に達する。この部位における化合物 I の約 4 倍, II の 6 倍に相当する (Table 1, Fig. 4)。これら 3 種の化合物 I, II, III は flavanonol 構造を有し, 各々 B 環上の水酸基置換を異にし, 辺材より心材へと移行する際, 化学変化を受けた事を示す。taxifolin II および ampeloptin III の由来は katsuranin I が心材化に伴い順次水酸基置換を受けて生ずると推察されるが, I 以外の化合物が心材形成の際に II および III の前駆体であるかは本研究の結果のみからは推論し難い。I はカツラ材に広く分布する成分の 1 つであるが, III はカツラ心材を特徴づける成分-指標成分-である。

ampeloptin III の B 環の水酸基置換は同材に広く分布する gallic acid の水酸基置換と同一である。しかし, この gallic acid が直接, ampeloptin III の部分構造に組込まれた証左はない。GRISEBACH *et al.* は pea (*Pisum sativum*) の seedling 中で, 標識された dihydrokaempferol (=katsuranin I) の kaempferol IV および quercetin V への組込みを検討し, I は両 flavonols の前駆体になる事を見出した⁵⁾。又, 同じ植物中で μ^3H -cinnamic acid [$3-^{14}C$] XV を用い, この化合物も又 kaempferol IV および quercetin V の良い前駆体である事をも報告している⁶⁾。cinnamate 類は flavonoids の B 環部分を構成する重要な前駆体である。flavonoids B 環における水酸基置換は GUROFF *et al.*⁷⁾ が phenylalanin XVI から dopa XVII への酵素関

与の水酸基導入に関して提唱した“NIH-Shift”に依り生ずるものと考えられている。この水酸基導入に関する“NIH-Shift”は前述の GRISEBACH *et al.*⁶⁾ の他, ZENK *et al.* による buckwheat (*Fagopyrum esculentum*) の胚軸を用いた 4-³H-cinnamic acid (U-¹⁴C) (=IX) の rutin XIII への取込みによっても証明されている⁸⁾。カツラ材心材にみられる taxifolin II および ampeloptin III は katusranin I を前駆体として水酸基置換が行われるものと推察される。又これら flavanonols の flavonols への酸化は前述の標識実験の結果から水酸基置換が行われた後に起ると考えられる。心材の化合物 III の化合物 VI に対する存在量の高い割合はこれらの酸化の経過と一致するものである。



I: katusranin, IV: kaempferol, V: quercetin, VI: myricetin

Fig. 5. Distribution of flavonols in katsura wood.

カツラ材中の flavonols の分布を Fig. 5 に示す。一般に flavonoids の aglycones は辺材より心材に顕著に含有されるが、辺材には glycosides が高い割合で存在する。形成層隣接辺材 S_0 部内では flavonoids および gallic acid のフェノール類が既に合成されている。glycosides は 0.09% 含有され、同部の flavanonol および flavonol は各々 0.01% と低い。辺材に特徴的な glycosides の aglycone は kamepferol IV および 8-methoxy kaempferol (=tumbletin: X の aglycone) であり、IV が S_0 部にも存在し、その含有量は I と同じである (Table 1)。flavonol は flavanonol と同様辺材から心材へと増加し、 H_1 部で 1.04% に達し以後一様に推移する (Table 1, Fig. 5)。しかし、心材内での kaempferol IV は髄に向い減少し心材内の katsuranin I の挙動と一致する。katsuranin I は辺材内で 0.01% から 0.62% と変化し心材では 0.42% から 0.12% と経過する。一方、kaempferol は辺材で 0.01% から 0.38% と又心材内で 0.17% から 0.02% と減少し、いずれも katsuranin I が kaempferol IV に比べ高い値を示した。これは flavanonol→flavonol の酸化経緯を示すものと考えられる。前述のように心材における glycosides の消失は辺材中の glycosides の脱グリコシド化によるものと考えられるが、この化学変化が優先するのなら、心材中の kaempferol はさらに高い値を示す筈である。しかし得られた結果からは、全ての心材中の flavonols は心材化に伴う glycosides の脱グリコシド化に依存して生ずるとは推定し難い。

供試カツラ材円板の心材率は約 50% であり、かなり高い辺材率を有している。この辺材内での基本的な flavonoid は flavanonol の katsuranin I であり、ついで酸化成績体の kaempferol およびその glycosides である。化合物の種類がかなり限定されている事は flavonoids の生合成はまず flavanonol を生じついで酸化、さらにグリコシド化が進行していると推定される。 S_0 部より S_1 部へと移行する際、flavanonol および flavonol の顕著な増加は、この場所でのかなり活発な生合成が行われた事を示唆する。しかし、これらの部位における glycosides はほぼ同程度存在し aglycones の変化とは対象的である。とくに S_0 部は光合成による流転物質が木部内部へ移動すると考えられる最初の部位であり、多様な成分の存在が推定される。従って S_0 部における比較的高い割合の glycosides (0.09%:全 aglycones 0.02%) は一部は流転物質かも知れない。 S_2 部での glycosides は 0.14% を示し、材中でのグリコシド化が生じた事を示唆する。辺材における flavonoids の増加の傾向は、glycosides の場合、その部位のアルコール抽出物当り S_0 部で 5%、 S_3 部で約 10% の範囲に過ぎないが、一方、aglycones は S_0 部で 1%、 S_2 部で 26%、 S_3 部で 36% と著しい。しかし、辺材内における構成 flavonoids は S_0 部から S_3 部に至るまで全く同一である。比較的構成成分の単純な S_3 部から H_1 部に移行すると、抽出物量、aglycones 量および種類共に著しく変化する。とくに顕著な現象は水酸基置換の反応であり、これは酵素関与の“NIH-Shift”水酸基置換が行われていると推測される。即ちこの境界で、flavanonol→hydroxylated flavanonol さらに flavonol への酸化の化学変換が活発に行われた事を示唆する。

4. 結 言

材形成とくに心材形成解明の観点から、辺・心材中の flavonoids の挙動を検討した。形成層隣接の辺材 S₀ 部は少量ながら flavonoids を含有し、材形成の比較的早い段階においても flavonoids を生合成する事を示すが、その量は極めて少ない。一方、心材は多種の flavonoids が存在し、その量も多い。辺材 S₃ と心材 H₁ 部即ち辺・心材境界で抽出物量、全アグリコン量の増加および多種の flavonoids の出現が認められ、心材化の1つの特徴を示した。この事は心材化に伴う化学変換がこの境界部位で活発に行われている事を示唆する。

一方、形成層隣接辺材 S₀ 部より髓に至るまではほぼ様に分布する gallic acid は心材形成といかなる関連を有するかは本研究の結果のみで推測する事はできなかったが、以後の課題の1つである。さらに、これらの抽出成分の堆積は細胞壁又は細胞腔のいずれにおいて生ずるかは精査の必要がある。

謝 辞： 本研究を行うに当り、その一部は熱心に協力された農学博士三木啓司氏（現通産省工業技術院，公害資源研究所），南 荘司氏（現，東京商銀信用組合）によるものであり，謝意を表する次第である。試料の採取に際しては，北海道大学農学部附属演習林の各位に，又，一部の GC の測定に際しては，北海道大学農学部林学科造林学講座の御好意によるものであり併せて謝意を表する次第である。さらに本研究の一部は文部省科学研究費補助金によって行われたものである。

文 献

- 1) 笹谷宜志, 三木啓司, 福田孝昭: “カツラ材のフェノール成分”; 北大演研報, 33, 201-222 (1976).
- 2) 笹谷宜志, 三木啓司, 及川 昇: “カツラ材のフェノール成分 II.”; 日本北支講, No. 8, 61-65 (1976).
- 3) 笹谷宜志, 寺沢 実, 泉山紘一: “北海道材の試薬による着色試験”; 日本北支講, No. 2, 35-37 (1970).
- 4) SASAYA, T., S. DEMACHI and M. TERAZAWA: “Studies on the Extractives of Larch II. Determination of Flavonoids in *Larix leptolepis*”; *Res. Bull. Exp. For. Hokkaido Univ.*, 27, 429-444 (1970).
- 5) PATSCHKE, L. and H. GRISEBACH: “Biosynthesis of Flavonoid XVI. Dihydrokaempferol and Dihydroquercetin as Precursors of Kaempferol and Quercetin in *Pisum sativum*”; *Phytochemistry*, 7, 235-237 (1968).
- 6) SUTTER, A. and H. GRISEBACH: “Biosynthesis of Flavonoids XXXIV. Occurrence of the “NIH-SHIFT” in Flavonoid Biosynthesis”; *ibid.*, 8, 101-106 (1969).
- 7) GUROFF, G., J. W. DALY, D. M. JERINA, J. RENSON, B. WITKOP and S. UDENFRIEND: “Hydroxylation-Induced Migration: The NIH-SHIFT”; *Science*, 157, 1524-1530 (1967).
- 8) AMRHEIN, N. and M. H. ZENK: “Das Auftreten des “NIH-SFIT” bei der in vivo and in vitro Bildung Hydroxylerter Zimtsaurederivate in Buchweizenhypokotylen (*Fagopyrum esculntum*)”; *Phytochemistry*, 8, 107-113 (1969).

Summary

Distribution and accumulation of the extractives in katsura *Cercidiphyllum japonicum* wood have been investigated by chromatographies to know the chemical behavior of wood extractives associated with the heartwood formation.

Eight sections from the sapwood (S₀) neighbouring cambium to pith in cross-section of katsura wood (Fig. 1) were extracted with 95% ethyl alcohol, and the extracts obtained were analyzed by chromatographies (TLC and GC). The extracts slowly increased from the S₀ to the S₁, sap-heartwood boundary, and then abruptly increased at the heartwood (H₁) adjacent to S₁ (Fig. 3).

Flavonoids were major component of wood constituents in katsura wood. The sapwood contained a flavanonol katsuranin I, a flavonol kaempferol IV and its glycosides, and gallic acid. On the other hand, the heartwood yielded three flavanonols (I, taxifolin II and ampeloptin III), three flavonols (IV, quercetin V and myricetin VI) and gallic acid (Table 1, Figs. 4 and 5). Glycosides, which were characteristic constituents of the sapwood, almost disappeared in the heartwood. On the other hand, katsuranin I, kaempferol IV and gallic acid widely distributed in the whole sample. The amounts of the two formers showed their maximum values at S₁, then slightly decreased toward pith. The later existed approximately constant in the heartwood.

In particular, the existence of ampeloptin III in the heartwood has been worthy of remark among the chemical changes of wood constituents associated with the heartwood formation. The amount of this compound was about 48% of the total aglycones and about 34% of the alcohol extract, and also was 1.62% on a wood basis (Table 1 and Fig. 4). Consequently, ampeloptin III in katsura wood could be characterized as a taxonomic marker.

Katsuranin I, which existed generally in katsura wood, may be a precursor of ampeloptin III. Therefore, it should be emphasized that hydroxylation on B-ring of ampeloptin III takes place *in situ* at H₁. The existence of this compound III with that of taxifolin II, quercetin V and myricetin VI in the heartwood suggest that the chemical conversion of the wood extractives could be closely associated with the heartwood formation.