HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	キタコブシMagnolia kobus DC. var. borealis Sarg.の抽出成分(第Ⅰ報):葉のリグナン
Author(s)	金, 允根; 小澤, 修二; 佐野, 嘉拓 他
Citation	北海道大学農学部 演習林研究報告, 53(1), 1-28
Issue Date	1996-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/21393
Type	departmental bulletin paper
File Information	53(1)_P1-28.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

キタコブシ *Magnolia kobus* DC. var. *borealis* Sarg. の抽出成分（第I報）

——葉のリグナン——

金　允根*　小澤　修二*　佐野　嘉拓*　笹谷　宜志*

Extractives of kitakobusi *Magnolia kobus* DC. var. *borealis* Sarg. I. : Lignans of Leaves

by

Yun-Geun KIM*, Shuji OZAWA*, Yoshihiro SANO* and Takashi SASAYA*

要　旨

キタコブシ *Magnolia kobus* DC. var. *borealis* Sarg. の葉部中リグナンを検索した。本研究ではエタノール抽出物の中，CH_2Cl_2 可溶部に着目し，12種のリグナンを単離した。それらの構造は分光学的方法によって決定した。その結果，それは furofuran type (3,7-dioxabicyclo [3,3,0] octane) と tetrahydrofuran type のリグナンであり構造的特徴を示した。furofuran type のリグナンは kobusin (I)，aschantin (II)，eudesmin (III)，magnolin (IV)，yangambin (V)，medioresinol (VI)，fargesin (VII)，phillygenin (VIII)，epimagnolin (IX) の9種の既知リグナンであった。一方，tetrahydrofuran type のリグナンでは2種の新化合物 kobusinol A (X)，kobusinol B (XI) と既知化合物である magnostellin A (XII) であった。これらのリグナンは methylenedioxy 基，又は methoxyl 基により高度に置換された構造を有するものが多く見られた。

キーワード：モクレン科，キタコブシ，リグナン，kobusinol A, kobusinol B.

1995年9月30日受理. Received September 30, 1995

*北海道大学農学部森林科学科木質資源化学講座

Laboratory of Wood Chemistry, Department of Forest Science, Faculty of Agriculture, Hokkaido University, Sapporo 060

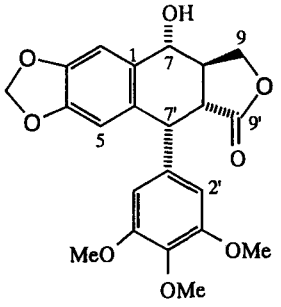
1. はじめに

樹木の抽出成分を草本類の抽出成分とともに，人類は有史以前より医薬，香料，農薬，燃料，さらに染料，防腐剤，塗料，接着剤等の生活のあらゆる分野に利用している。これは抽出成分の種類が豊富であり，また各成分の持つ特性や機能を選択的にあるいは複合して利用してきたことによる。樹木抽出成分は一般に木部の主要構成成分のセルロース，ヘミセルロース，リグニンと異なり，1）樹種間，または同一樹種においても部位により成分組成や含有量が異なり，しかもその種類が極めて多い，2）これらの成分は多様な機能を持ち，さらに生物活性を有するものが多い，3）しかも潜在量が豊富であり，再生産可能であるとの特徴を有する。

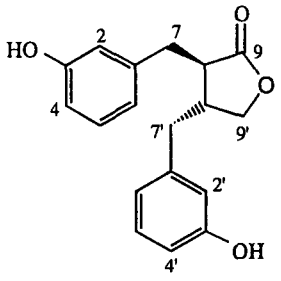
近年，植物の抽出成分の生理，薬理及び生物活性等が注目されている。メギ科 *Podophyllum* 属の植物の根より抽出された podophyllotoxin **1**，及びその誘導体は腫瘍の化学療法に用いる天然物の1つと考えられている[1]。ヒトを含む動物の体液中に見出される enterolactone **2** はその前駆体が植物由来と考えられジギタリス様活性を持ち，細胞の成長を制御する新しいタイプのホルモンの例と考えられている[2]。さらに漢薬の絡石藤 (Loushiteng) は痛風発症に関連する酵素 xantine oxidase の阻害活性が知られており，絡石藤中の apigenin **3** 及び 4'-glucoside **4** の効果が確かめられている[3]。ホオノキ *Magnolia obovata* Thunberg 樹皮（厚朴）中の magnonol **5** 及び honokiol **6** は抗酸化作用を有するばかりでなく，血圧降下，末梢神経作用や抗むし歯作用，筋肉弛緩作用[4]が知られ，モクレン科 Magnoliaceae のモクレン属 *Magnolia* 中の樹木の抽出成分についてもこれまで多くの研究成果が報告されている。タイサンボク *M. gradiflora* Linn. の葉から sesquiterpene 類[5]が，ハクモクレン *M. denudata* Desr. の葉から neolignan の denudatin A 及び B[6]が，シデコブシ *M. stellata* Maxim. の葉から magnostellin A 及び B，eudesmin，sesamin，kobusin，(+)-piperitol[7]が，モクレン *M. liliflora* Desr. とハクモクレンの雑種とされる *M. soulangeana* Soul. の花蕾から saulangnin[8]が，*M. fargesii* Cheng. の花蕾より magnolin，fargesin，phillygenin，(+)pinoresinol 等[9]がこれまでに報告され，これらは殆どがリグナンおよびネオリグナンである。又，コブシ *Magnolia kobus* DC. の種子からは *d*-limonene，*p*-cymene，ℓ-camphor，*d*-nerolidol 等のテルペン及び芳香族炭化水素[10]が，さらに葉からは sesamin，kobusin，lilioresinol，epieudesmin，phillygenin のリグナンが単離されている[11,12]。コブシの花蕾は辛夷(shin-i)として発散解毒剤として鼻病に用いられている。その他辛夷の名でタムシバの花蕾が用いられている。ホオノキの樹皮は厚朴として収れん，利尿，去痰に用いられ，中国産のものと区別し和厚朴と称し，一方，中国産のものは唐厚朴といわれ，中国産のカラホオノキ *M. officinalis* Rehd. & Wils. 及びその変種 var. *biloba* Rehd. & Wils. の樹皮から生産されるが，その効果は和厚朴と余り変わらないと云われている。キタコブシはコブシの北方型の変種といわれる。キタコブシはコブシに比べ，葉が大型であり，花はコブシの白い花よりやや大型で帯微白色を呈する。モクレン科樹木の各部位は古くから漢

薬として利用されているが，それらがどのような成分を含有し，その生理，薬理作用については少しずつ明らかになってきている。コブシの葉から多くの lignan が単離されているが，キタコブシについてはその知見が未だ不充分である。コブシの花蕾は辛夷として利用され，キタコブシの花蕾も又辛夷と言われているが，どのような成分が含有されているかは明らかでない。

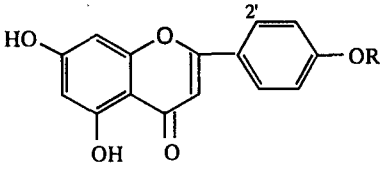
本研究においてキタコブシの各部位葉，花蕾，樹皮，木部中にどのような成分が含有されているか，検索し，コブシの成分と比較した。リグナンを対象に検索した結果，葉より 12 種，蕾より 3 種，樹皮より 5 種，木部より 3 種の lignan を単離したが，本報告においては葉中の lignan について報告する。12 種の lignan の中，9 種は 2,6-diaryl-3,7-dioxabicyclo [3,3,0] octane 構造を有し，他の 3 種は tetrahydrofuran 構造を持つ事が明らかになった。



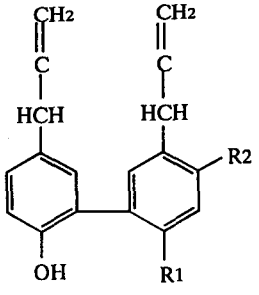
1. podophyllotoxin



2. entrolactone



3. apigenin R = H
4. apigenin-4'-*O*-glucoside R = gl.



5. magnolol R1 = OH, R2 = H
6. honokiol R1 = H, R2 = OH

2．実　　験

2.1　機器分析

単離された化合物の旋光度は（株）日本分光社の DIP-360 型及び紫外線（UV）スペクトルは（株）日立製作所の U-3200 型，赤外線（IR）スペクトルは Bio-Rad の FTS-7 型，^{1}H-及び^{13}C-核磁気共鳴（NMR）は Brucker AM-500 及び質量（MS）スペクトルは EI-MS : Shimadzu GC MS-QP 1000 及び JEOL JNMS-DX 300，FD-MS : JEOL JMS-OISG-2 を用いて分析を

行った。

2.2　試料，抽出及び分別

本研究に供した試料は1993年8月に北海道林業試験場で採集されたものである。風乾した葉(3 kg：含水率12.34%)を細片とし，95%エタノールで72時間3回抽出し，得られた抽出液をシロップ状になるまで濃縮した。この抽出物をクロロフィルなどの色素を除くため，メタノール/水（4/1）に溶解し，不溶部をセライト層を通して濾過し，その濾液を濃縮した。これをヘキサン及びジクロロメタンで順次分別した(Fig. 1)。

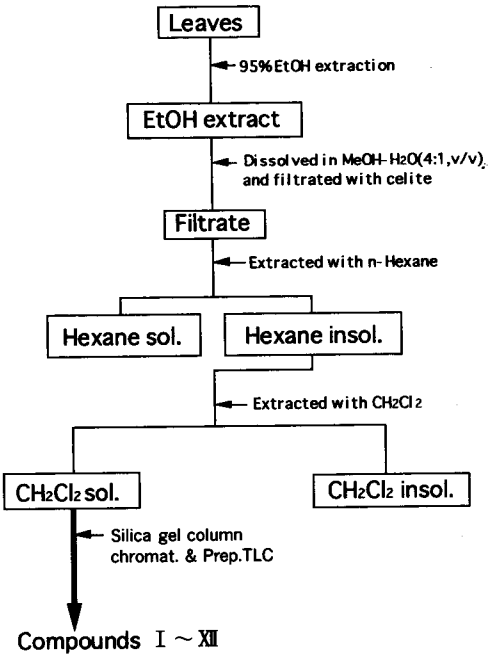


Fig. 1. Separation scheme.

2.3　各成分の単離

成分検索はエタノール抽出物（536 g）のジクロロメタン可溶部（62.38 g）を対象とした。ジクロロメタン可溶部を溶出溶媒としてヘキサン/アセトン（8/1～0/1）を用いたシリカゲルカラム（6.0×100 cm）を通過させ，500 mlずつ分取し，68フラクションを得た。これらの各フラクションは薄層クロマトグラフ（TLC）(Silica gel : Merk Kieselgel 60 GF_{254}，展開溶媒：トルエン/ギ酸エチル/ギ酸＝5/4/1，発色剤：50%　H_2SO_4，数秒加熱)で検索して8フラクション（F-1～F-8）にまとめた。

上述のF-3フラクション(8.3 g)中，析出した結晶(化合物Ⅶ)を濾別し，濾液を濃縮して得られた油状物（5 g）を溶出溶媒としてベンゼン/酢酸エチル（20/1）を用いたフラッシュシリカゲルカラム（4.5×60 cm）により5フラクション(F-3-1～F-3-5)に分画した。さらにF-3-3(1.1 g)をベンゼン/酢酸エチル(17/1)，ベンゼン/酢酸エチル(200/1)，シクロヘキサン/酢酸エチル(4/1)，及びベンゼン/メタノール(200/1)を用いたシリカゲルカラム，逆相系ODS-2カラムにより分別した。その結果，化合物Ⅰ(50 mg)とⅡ(100 mg)を得た。

2.3.1　化合物　Ⅰ

$[\alpha]_D^{25}$ +48.0°（c=0.31 in MeOH). UV λ_{max}^{MeOH} nm(log ε)：283.4(3.76)，233.0(4.06)。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：2954, 2862, 1508, 1438, 1259, 1236, 1138, 1052, 1033。EI-MS m/z：370(M^+), 122, 135, 149(base ion), 151, 161, 165, 177, 189, 203, 219, 339。^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$)：δ 3.06(2H, m, H-8, H-8'), 3.88(3H, s, OMe), 3.90(3H, s, OMe), 3.88(2H, m, overlapped with OMe, H_A-9, H_A-9'), 4.25(2H, m, H_B-9, H_B-9'), 4.74(2H, t, J_1=5.2 Hz, J_2=5.1 Hz, H-7, H-7'), 5.95(2H, s, -OC$\underline{H_2}$O-), 6.77～6.90(6H, m, arom.)。

^{13}C-NMR ($CDCl_3$)：δ 54.17(C-8'), 54.35(C-8), 54.94(OMe), 55.97(OMe), 71,70(C-9'), 71.77(C-9), 85.78(C-7'), 85.84(C-7), 101.09(-OC$\underline{H_2}$O), 106.52(C-2), 108.21(C-6'), 109.23(C-5), 111.06(C-3'), 118.28(C-2'), 119.37(C-6), 133.52(C-1'), 135.10(C-1), 147.12(C-4'), 147.99(C-4), 148.66(C-3), 149.23(C-5)。

2.3.2 化合物 II

$[\alpha]_D^{25}$ +60.7°(c=1.65 in MeOH). UV λ_{max}^{MeOH} nm(log ε)：284.6(3.45), 205.6(4.66)。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：2958, 2934, 2871, 1588, 1500, 1445, 1327, 1236, 1126, 1097, 1004。EI-MS m/z：400(M^+), 103, 122, 135, 149(base ion), 161, 169, 181, 195, 207, 224, 249, 369。^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$)：δ 3.07(2H, *m*, H-8, H-8'), 3.84(3H, *s*, OMe), 3.87(6H, *s*, OMe), 3.90(2H, *m*, H_A-9, HA-9'), 4.27(2H, *m*, H_B-9, H_B-9'), 4.73(2H, *m*, H-7, H-7'), 5.95(2H, *s*, OC$\underline{H_2}$O-), 6.57(2H, *s*, H-1', H-2', H-6'), 6.77～6.85(3H, m, H-2, H-5, H-6)。

上述のF-4フラクション(22.45 g)を溶出溶媒としてベンゼン/メタノール(200/1)を用いたシリカゲルカラム(4.5×60 cm)を通過させ，20 mlずつ分取し，3フラクション(F-4-1～F-4-3)にまとめた。さらにF-4-1(2.0 g)を分取TLC(ベンゼン/酢酸エチル)により3フラクション(F-4-1-1～F-4-1-3)に分別し，F-4-1-1(280 mg)を分取TLC(ベンゼン/酢酸エチル)によって2つのフラクション(F-4-1-1-1, F-4-1-1-2)に分別し，F-4-1-1-2から油状物として3つの混合物で得た(108 mg)。この混合物からODS-2の逆相系カラムを用い，溶出溶媒としてアセトニトリル/3%酢酸(40/60-45/55-100/0)用いたHPLCにより3種の化合物III(20 mg)，IV(50 mg)及びV(10 mg)が単離された。

2.3.3 化合物 III

$[\alpha]_D^{25}$ +64.0°(*c*=0.01 in MeOH)。UV λ_{max}^{MeOH} nm(log ε)：279.0(3.70), 231.8(4.19)。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：1763, 1588, 1259, 1130, 1125, 1023, 807。EI-MS m/z：386(M^+), 138, 151, 165(base ion), 166, 177, 189, 194, 205, 219, 235, 335, 338。^{1}H-NMR(500 MHz, $CDCl_3$)：δ 3.12(2H, *m*, H-8, H-8'), 3.86～3.90(2H, *m*, H_A-9, H_A-9'), 3.88(6H, *s*, OMe×2), 3.90(6H, *s*, OMe×2), 4.26(2H, *dd*, J_1=6.8 Hz, J_2=9.1 Hz, H_B-9, H_B-9'), 4.76(2H, *d*, J=4.3 Hz, H-7, H-7'), 6.63～6.91(6H, *m*, arom.)。^{13}C-NMR($CDCl_3$)：δ 54.18(C-8, 8'), 55.94(OMe×4), 60.8(OMe), 71.74(C-9, 9'), 85.81(C-7, 7'), 109.24(C-2, 6'), 111.06(C-5, 3'), 118.26(C-6, 2'), 133.56(C-1, 1'), 148.66(C-3, 5'), 149.23(C-4, 4')。

2.3.4 化合物 IV

$[\alpha]_D^{25}$ +55.9°(*c*=0.35 in MeOH)。UV λ_{max}^{MeOH} nm(log ε)：277.4(3.51), 229.4(4.18)。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：2953, 2934, 2834, 1588, 1510, 1461, 1327, 1261, 1233, 1125, 1005。EI-MS m/z：416(M^+), 125, 138, 151(base ion), 165, 177, 181, 195, 207, 219, 249, 385。^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$)：δ 3.11(2H, *m*, H-8, H-8'), 3.90(3H, *s*, OMe), 3.88(6H, *s*, OMe×

2), 3.84(3H, *s*, OMe), 3.92(2H, *m*, H_A-9, H_A-9'), 4.29(2H, *m*, H_B-9, H_B-9'), 4.75(2H, *dd*, J_1=4.4 Hz, J_2=10.81 Hz, H-7, H-7')。6.58(2H, *s*, H-2, 6), 6.84～6.91(3H, *m*, H-2', 3', 6')。^{13}C-NMR($CDCl_3$)：δ 54.12(C-8'), 54.44(C-8), 55.95(OMe), 55.97(OMe), 56.21(OMe×2), 60.86(OMe), 71.78(C-9), 71.96(C-9'), 85.73(C-7'), 86.05(C-7), 102.84(C-1, 6), 109.25(C-6'), 111.07(C-3'), 118.26(C-2'), 133.47(C-1'), 136.83(C-1), 137.49(C-4), 148.69(C-5'), 149.23(C-4'), 153.46(C-3, 5)。

2.3.5 化合物 V

$[\alpha]_D^{25}$+63.49°(*c*=0.03 in MeOH)。UV λ_{max}^{MeOH} nm(logε)：271.2(3.25), 208.0(4.83)。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：2955, 2838, 1588, 1501, 1413, 1326, 1235, 1125, 1005。EI-MS m/z：446(M^+), 125, 138, 151, 169, 181(base ion), 195, 207, 224, 249, 415。^{1}H-NMR(500 MHz, $CDCl_3$)：δ 3.10(2H, *m*, H-8, H-8'), 3.84(6H, *s*, OMe×2), 3.88(12H, *s*, OMe×4), 3.93(2H, *dd*, J_1=3.71 Hz, J_2=9.28 Hz, H_A-9', H_A-9), 4.31(2H, *dd*, J_1=6.8 Hz, J_2=9.2 Hz, H_B-9, H_B-9'), 4.75(2H, *d*, J=4.2 Hz, H-7, H-7'), 6.57(4H, *s*, H-2, 6, 2', 6')。^{13}C-NMR($CDCl_3$)：δ 54.39(C-8, 8'), 56.22(OMe×4), 60.87(OMe×2), 72.00(C-9, 9'), 85.98(C-7, 7'), 102.84(C-2, 6, 6, 1'), 136.75(C-1, 1'), 137.60(C-4, 4'), 153.47(C-3, 5, 3', 5')。

2.3.6 化合物 VI

上述のF-6フラクション(1.2 g)をシリカゲルカラム(3×115 cm)を用い，溶出溶媒としてクロロホルム/メタノール(300/1)を使用して4フラクション(F-6-1～F-6-4)に分画し，そのF 6-1(1.1 g)をシリカゲルカラム(3×100 cm)により上記の同じ溶出溶媒を用いて2フラクション(F-6-1-1～F-6-1-2)に分画し，さらにF-6-1-1のフラクション(600 mg)はシリカゲルカラムを用い，溶出溶媒としてベンゼン/アセトン(8/1)で精製し(390 mg)，その後，混合比の異なる同溶媒(3/1)を用いた分取TLCにより3フラクション(T-1～T-3)を得た。その中，T-2(157 mg)フラクションは展開溶媒ベンゼン/酢酸エチル(1/2)を用いた分取TLCにより2フラクション(T-2-1, T-2-2)に分画し，さらにT-2-1(39 mg)フラクションをクロロホルム/アセトン(5/1)の溶媒を用いた分取TLCにより2フラクション(T-2-1-1, T-2-1-2)に分画した。T-2-1-2(11 mg)フラクションは同じ展開溶媒を用いて再び分取TLCを行い精製し，化合物VIを得た(1.7 mg)。$[\alpha]_D^{25}$+67.79°(*c*=0.06 in MeOH)，UV λ_{max}^{MeOH} nm(ε)：280.8(3.56), 230.0(4.10)。UV $\lambda_{max}^{MeOH+0.1N\ NaOH}$ nm(ε)：363.6(2.99), 206.6(4.73)。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3471, 3385, 3003, 2916, 1603, 1512, 1463, 1416, 1260, 1235, 1137, 1025。EI-MS m/z：388(M^+), 115, 137, 151(base ion), 167, 181, 205, 289, 357。^{1}H-NMR(500 MHz, $CDCl_3$)：δ 3.10(2H, *m*, H-9, H-9'), 3.90(*s*, OMe×2), 3.91(OMe), 4.26(2H, *m*, H-8, H-8'), 4.74(2H, *dd*, J_1=4.6 Hz, J_2=14.7 Hz, H-7, H-7'), 5.49(1H, *bs*, phenolic OH), 5.59(1H, *bs*, phenolic OH), 6.59(2H, *s*, arom.), 6.84～6.90(3H, *m*, arom.)。

2.3.7 化合物 Ⅶ

上述のF-3フラクションで析出した結晶をジエチルエーテルで再結晶し，化合物Ⅶを得た(3.3 g)。$[\alpha]_D^{25}$ +132°(c=0.5 in $CHCl_3$)。UV λ_{max}^{MeOH} nm(log ε)：283.4(3.60), 232.8(3.87)。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：1590, 1515, 1438, 1270, 1243, 1140, 1081, 1027。EI-MS m/z：370(M^+), 135, 149(base ion), 151, 165, 177, 189, 203, 219, 339。^{1}H-NMR(500 MHz, $CDCl_3$)：δ 2.87(1H, *m*, H-8), 3.32(2H, *m*, H-8', H_A-9'), 3.83(2H, *m*, H_A-9, H_B-9'), 3.88(3H, *s*, OMe), 3.90(3H, *s*, OMe), 4.12(1H, *d*, J=9.4 Hz, H_B-9), 4.42(1H, *d*, J=7.1 Hz, H-7), 4.87(1H, *d*, J=5.6 Hz, H-7'), 5.95(2H, *s*, -OC$\underline{H_2}$O), 6.76～6.87(6H, *m*, arom.)。^{13}C-NMR($CDCl_3$)：δ 50.16(C-8'), 54.62(C-8), 55.91(OMe), 55.94(OMe), 69.75(C-9'), 71.00(C-9), 82.03(C-7'), 87.68(C-7), 101.05(-OC$\underline{H_2}$O-), 106.54(C-2), 108.16(C-6'), 108.95(C-5), 111.03(C-3'), 117.71(C-2'), 119.57(C-6), 130.94(C-1'), 135.17(C-1), 147.20(C-4'), 147.96(C-4), 148.01(C-3), 148.85(C-5')。

2.3.8 化合物 Ⅷ

上述のF-4フラクション(22.45 g)からF-4-1(20 g)を分取TLC(ベンゼン/酢酸エチル)により3つのフラクション(F-4-1-1～F-4-1-3)に分別，そのうちF-4-1-2フラクション(26 mg)を分取TLC(ベンゼン/メタノール)で精製し，無定型粉末として化合物Ⅷを得た(19 mg)。$[\alpha]_D^{25}$ +91.2°(c=0.25 in MeOH)。UV λ_{max}^{MeOH} nm(log ε)：280.6(3.46), 231.4(3.91)。UV $\lambda_{max}^{MeOH+0.1N\ NaOH}$ nm(log ε)：281.2(3.45), 231.4(3.87)。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3439, 2957, 2843, 1519, 1516, 1463, 1267, 1234, 1157, 1077, 1028, 819。EI-MS m/z：372(M^+), 115, 137, 151(base ion), 165, 205。^{1}H-NMR(500 MHz, $CDCl_3$)：δ 2.90(1H, *m*, H-8), 3.33(2H, *m*, H-8', H_A-9'), 3.85(2H, *m*, H_A-9, H_B-9'), 3.89(3H, *s*, OMe), 3.90(3H, *s*, OMe), 3.91(3H, *s*, OMe), 4.13(1H, *d*, J=9.4 Hz, H_B-9), 4.43(1H, *d*, J=7.1 Hz, H-7), 4.87(1H, *d*, J=5.5 Hz, H-7'), 5.29(1H, *s*, OH), 6.82～6.93(6H, *m*, arom.)。^{13}C-NMR($CDCl_3$)：δ 50.16(C-8'), 54.51(C-8), 55.90(OMe), 55.93(OMe), 69.69(C-9'), 71.01(C-9), 82.04(C-7'), 87.72(C-7), 108.52(C-6'), 108.96(C-2), 111.03(C-3'), 114.23(C-5), 117.71(C-2'), 119.12(C-6), 130.96(C-1'), 133.04(C-1), 145.33(C-4), 148.00(C-4'), 148.71(C-3), 148.84(C-5')。

2.3.9 化合物 Ⅸ

上述のF-4フラクションからF-4-1-1(280 mg)を分取TLC(ベンゼン/酢酸エチル)により2フラクション(F-4-1-1-1, F-4-1-1-2)に分別し，F 4-1-1-1フラクションにより，無定型粉末として化合物Ⅸが得られた(100 mg)。$[\alpha]_D^{25}$ +88.4°(c=0.25 in MeOH)。UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ε)：278.2(3.57), 229.2(4.23)。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3445, 2937, 2855, 1590, 1514, 1460, 1417, 1328, 1258, 1234, 1127, 1077, 1004, 823, 760。EI-MS m/z：416(M^+), 125, 138, 151(base ion), 165, 177, 181, 195, 207, 219.249, 385。^{1}H-NMR(500 MHz, $CDCl_3$)：δ 2.93(1H,

m, H-8), 3.34(2H, *m*, H-1, H_A-9'), 3.84～3.94(2H, *m*, H_A-9, H_B-9'), 3.87(3H, *s*, OMe), 3.88(6H, *s*, OMe), 3.89(3H, *s*, OMe), 3.91(3H, *s*, OMe), 4.16(1H, *d*, J=9.4 Hz, H_B-9), 4.44(1H, *d*, J=7.0 Hz, H-7), 4.88(1H, *d*, J=5.3 Hz, H-7'), 6.59(2H, *s*, H-2', 6'), 6.90(3H, *m*, H-2, 3, 6)。^{13}C-NMR($CDCl_3$)：δ 49.95(C-8'), 54.48(C-8), 56.01(OMe), 69.70(C-9'), 70.92(C-9), 81.68(C-7'), 87.69(C-7), 102.77(C-2', 6'), 108.61(C-5), 110.91(C-2), 117.58(C-2), 130.76(C-1), 136.75(C-1'), 137.37(C-4'), 147.88(C-4), 148.70(C-5), 153.27(C-3', 5').

2.3.10 化合物 X

化合物VIの分画で得られたT-2-2フラクションをHPLC上で精製し，化合物Xを得た（4 mg)。$[\alpha]_D^{25}$+98.2°(c=0.28 in MeOH)。UV λ_{max}^{MeOH} nm(log ε)：280(3.67), 230.8(4.12), 205.4(4.65)。UV $\lambda_{max}^{MeOH+0.1N\ NaOH}$ nm (log ε)：280.8(3.65), 231.0(4.08), 205.6(4.68)。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3504, 3422, 3002, 2956, 2932, 2836, 1602, 1512, 1462, 1424, 1262, 1236, 1141, 1122, 1027, 856, 813, 753。EI-MS m/z：374(M^+), 115, 137, 145, 151, 164, 165, 173(base ion), 177, 191, 204, 222, 273, 338, 356。^{1}H- NMR(500 MHz, $CDCl_3$)：δ 1.10(3H, *d*, J=6.6 Hz, H-9), 2.10(1H, *q*, J_1=6.8 Hz, J_2=6.8 Hz, J_3=6.7 Hz, H-8), 2.70(1H, *m*, H-8'), 3.48(1H, *s*, -OH), 3.86(9H, *s*, OMe), 4.10(1H, *m*, H-9'), 4.22(1H, *m*, H-9'), 4.58(1H, *d*, J=5.7 Hz, H-7), 4.84(1H, *d*, J=5.9 Hz, H-7'), 6.75～6.89(6H, *m*, arom.)。^{13}C-NMR ($CDCl_3$)：δ 13.05(C-9), 44.05(C-8), 48.09(C-8'), 55.94(OMe), 55.96(OMe), 69.46(C-9'), 73.23(C-7'), 87.92(C-7), 108.27(C-2), 109.50(C-6'), 111.16(C-3'), 114.08(C-5), 118.41(C-6), 118.66(C-2), 134.85(C-1), 136.27(C-1'), 144.67(C-3), 146.52(C-4), 148.62(C-5), 149.18(C-4)。

2.3.11 化合物 XI

F7フラクション(2.3 g) を溶媒としてクロロホルム/メタノール(30/1)を用いたフラッシュシリカゲルカラム(54×4.5 cm) により精製し，油状物(900 mg)を得た。続いてフラッシュシリカゲルカラム(57×2.5 cm)でベンゼン/酢酸エチル(2/1)を用いて精製し(460 mg)，さらにジクロロメタン/酢酸エチル(1/1)を用いて精製した(446 mg)。再びジクロロメタン/酢酸エチル(1/3)の溶媒を用いて順次精製(300 mg)した。さらに展開溶媒クロロホルム/アセトン/メタノール(20/3/2.5) を用いた分取TLCにより精製し，化合物XIを得た(260 mg)。$[\alpha]_D^{25}$+16.40°(c=0.22 in MeOH)。UVλ_{max}^{MeOH}(log ε)：279.4(3.71), 231.2(4.20), 205.2(4.70)。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3443, 3420, 2997, 2935, 2836, 2592, 2277, 2040, 2018, 1733, 1635, 1604, 1593, 1516, 1463, 1419, 1262, 1234, 1157, 1138, 1025, 857, 813, 761。EI-MS m/z：404(M^+), 108, 124, 139, 151, 165, 167(base ion), 177, 189, 207, 220, 238, 266, 355, 386。^{1}H- NMR (500 MHz, $CDCl_3$)：δ 2.03(1H, *m*, H-8), 2.55(1H, *s*, -OH), 2.61(1H, *q*, H-8'), 3.41(2H, *d*, J=2.62 Hz, H-9), 3.85(OMe), 3.86(OMe), 3.87(OMe), 4.10(1H, *m*, H-9'), 4.22(1

H, *dd*, J_1=4.9 Hz, J_2=9.3 Hz, H-9'), 4.51(1H, *d*, J=7.9 Hz, H-7), 4.66(1H, *d*, J=7.4 Hz, H-7'), 6.79～6.89(6 H, *m*, arom.)。^{1}H-NMR($CDCl_3$) of diacetate：δ 1.93(*s*, alc-OAc), 2.01(1H, *m*, H-8), 2.06(*s*, alc-OAc), 2.69(1H, *m*, 8'), 3.81(1H, *m*, 9), 3.84(OMe), 3.85(OMe), 3.87(OMe), 3.91(OMe), 3.98(1H, *dd*, J_1=4.0 Hz, J_2=9.4 Hz, H-9'), 4.11(1H, *dd*, J_1=7.1 Hz, J_2=9.3 Hz, H-9'), 4.55(1H, *d*, J=7.6 Hz, H-7), 5.65(1H, *d*, J=9.4 Hz, H-7'), 6.77～6.85(6 H, *m*, arom.)。^{13}C-NMR($CDCl_3$)：δ 50.28(C-8), 51.68(C-8'), 55.85(OMe), 55.89(OMe), 55.92(OMe), 55.94(OMe), 62.85(C-9), 70.33(C-9'), 75.51(C-7'), 83.80(C-7), 109.25(C-2'), 109.69(C-2), 110.84(C-3'), 110.89(C-5), 118.66(C-2), 119.22(C-6), 134.01(C-1'), 134.78(C-1), 148.61(C-5'), 148.78(C-3), 149.10(C-4, 4')。

2.3.12　化合物 Ⅻ

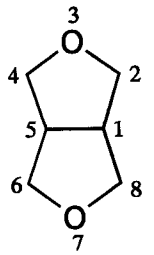
化合物Xと同様，F 6 フラクション(1.2 g)から精製を行い，F-6-1-1-2-2 のフラクションより油状物として化合物Ⅻが得られた（4 mg)。$[\alpha]_D^{25}$+92.14(c=0.18 in MeOH)。UV λ_{max}^{MeOH} nm(logε)：279.0(3.67), 231.0(4.17), 205.6(4.69)。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3507, 3425, 2995, 2954, 2930, 2833, 1738, 1724, 1603, 1590, 1511, 1461, 1415, 1375, 1260, 1232, 1137, 1028, 855, 809, 758。EI-MS m/z：388(M^+), 151, 165, 173(base ion), 189, 204, 287, 352, 370。^{1}H-NMR(500 MHz, $CDCl_3$)：δ 1.12(3 H, *d*, J=7.1 Hz, H-9), 1.89(1 H, *d*, J=4.1 Hz, -OH), 2.11(1 H, *m*, H-8), 2.72(1H, *m*, H-8'), 3.87(OMe×3), 3.88(OMe), 4.12(1H, *m*, H-9'), 4.24(1H, *m*, H-9'), 4.61(1H, *d*, J=6.3 Hz, H-7), 4.85(1H, *m*, H-7'), 6.82～6.91(6H, *m*, arom.)。^{13}C-NMR($CDCl_3$)：δ 13.09(C-9), 44.03(C-8), 48.10(C-8'), 55.89(OMe), 55.95(OMe×2), 55.96(OMe), 69.51(C-9'), 73.24(C-7'), 87.84(C-7), 108.92(C-2'), 109.48(C-6), 110.98(C-5'), 111.15(C-3), 117.97(C-6'), 118.41(C-2), 135.49(C-1'), 136.26(C-1), 148.30(C-3'), 148.63(C-5), 148.99(C-4'), 149.18(C-4)。

3．結果及び考察

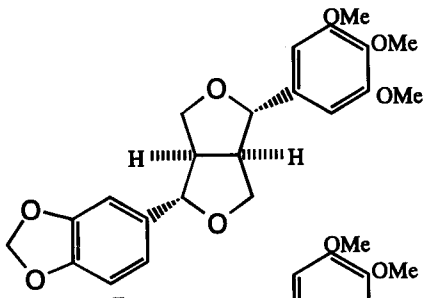
キタコブシ葉のエタノール抽出物(対絶乾葉，20.1%)に対する各々の溶媒の分別量はヘキサン可溶部が31.46%，ジクロロメタン可溶部が19.72%，ジクロロメタン不溶部が48.82%を示した。本研究ではジクロロメタン可溶部より12種のリグナン（化合物Ⅰ～Ⅻ）を単離した。これらの化学的性質及び構造について検討した。

3.1　化合物 Ⅰ（kobusin）の性状

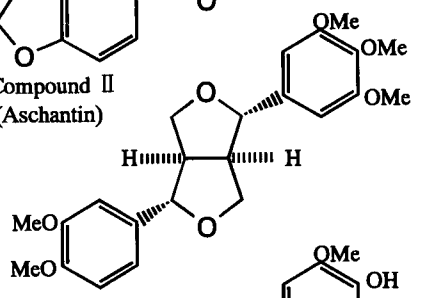
化合物Ⅰは無色の 油状物として得られた。$[\alpha]_D^{25}$+47.87°。化合物ⅠのUVスペクトルはそのλmax 283.4 nmに現れるがアルカリによる深色移動は認められない。又，IRスペクトル中，3000 cm^{-1}～3500 cm^{-1}領域での吸収帯は観察されず，遊離の水酸基が構造中に存在しないことを示唆する。EI-MSスペクトルは分子イオンピークをm/z 370に，またベースイオンピークをm/z 149に示した。後者のイオンピークは3,4-methylenedioxybenzoylカチオンに由来



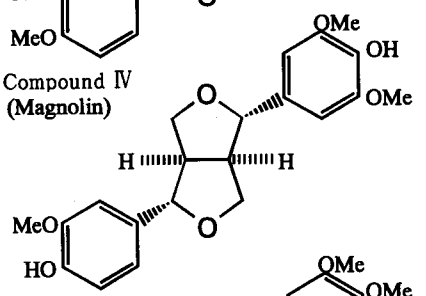
3,7-dioxabicyclo [3,3,0] octane skeleton



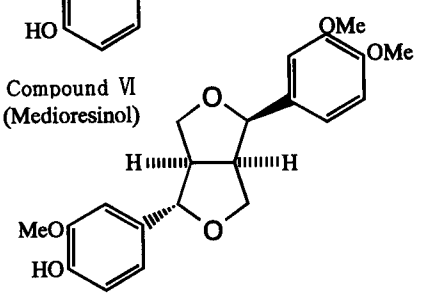
Compound II
(Aschantin)



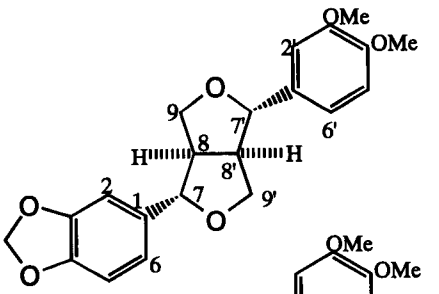
Compound IV
(Magnolin)



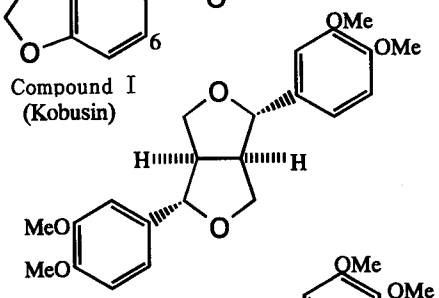
Compound VI
(Medioresinol)



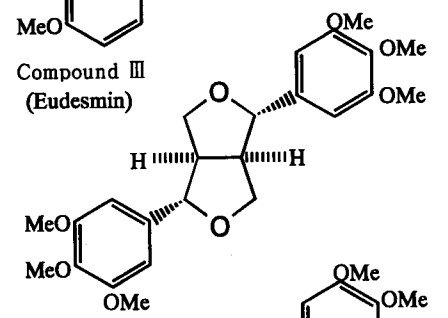
Compound VIII
(Phillygenin)



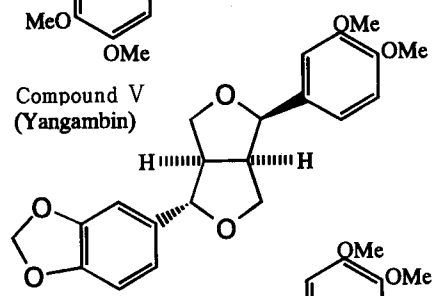
Compound I
(Kobusin)



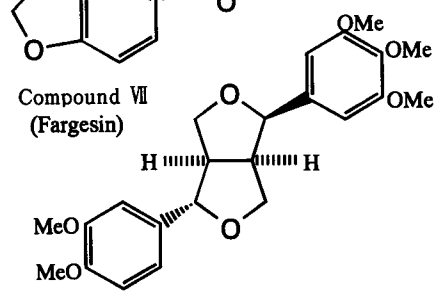
Compound III
(Eudesmin)



Compound V
(Yangambin)



Compound VII
(Fargesin)



Compound IX
(Epimagnolin)

Furofuran type lignans.

し，これは化合物Iの^{1}H-NMRスペクトル中，methylenedioxy基のメチレンプロトン由来の5.95 ppmのシングレットの存在によっても支持される。一方，m/z 151，m/z 165のイオンピークの存在は化合物Iの構造中にveratryl基の存在を示唆し，このことは化合物Iの^{1}H-NMRスペクトルにおける3.88 ppmおよび3.90 ppmのmethoxyl基プロトンのシグナル(6 H)により認められる。さらにこれらは化合物Iの^{13}C-NMRスペクトルの56 ppm及び101 ppmのシグナルの存在により各々methoxyl基及びmethylenedioxy基に相当する事により支持される。^{1}H-NMRスペクトルにおいて3.00 ppm～5.00 ppm領域のケミカルシフトはmethoxyl基由来のプロトンを除き，構造I中の脂肪族プロトンに帰属できる。3.08 ppmのマルチプレット(2H)はC-8及びC-8'上のmethineプロトンに由来し，4.73 ppmのトリプレット(2H, J_1=5.2 Hz, J_2=5.1 Hz)はC-7及びC-7'上のH-7，H-7'の各プロトンに帰属される。一方，3.88 ppm (methoxylプロトンと重複)，4.25 ppmの各マルチプレット（各2 H）は各々H-9，H-9'プロトンに相当する。これらの挙動はfurofuran環の構造，即ち，3,7-dioxabicyclo[3,3,0]octane構造を示唆する。又，C-7，C-7'上のbenzylicプロトンの挙動は2つのaryl基が*diequatorial*配向を説明する。UV，IR，MS，^{1}H-NMR及び^{13}C-NMRスペクトルの結果，化合物Iは(+) 2-(3,4-dimethoxyphenyl)-6-(3,4-methylenedioxyphenyl)-3,7-dioxabicyclo[3,3,0]octaneと同定した。又，その絶対配置は1(R)，2(S)，5(R)，6(S)であると示唆される。

この化合物はコブシの葉や枝およびシデコブシ *M. stellata* Maxim. の葉から単離されたfurofuran型リグナンのkobusin[7,11]と諸性質において良く一致した。コブシの葉から単離された類似のリグナンの2つのaryl基が置換基としてmethylenedioxy基の有するsesamin[11]はキタコブシの葉からは単離されなかった。

3.2 化合物 II (aschantin) の性状

化合物II，$[\alpha]_D^{25}$+60.70°，のUV λ maxは284.6 nmに観察されるが，アルカリによる深色移動が認められず，又IRスペクトルにおいても水酸基による吸収帯は認められない。そのEI-MSスペクトルで分子イオンピークをm/z 400に，ベースイオンピークをm/z 149に示す。分子イオンピークは化合物Iより質量数(mu)が30大きい。特徴的なイオンピークはm/z 181及びm/z 195に見られ，各々3,4,5-trimethoxybenzyl及び3,4,5-trimethoxybenzoylカチオン由来のフラグメントに相当する。化合物IIの^{1}H-NMRスペクトルにおけるaliphaticプロトンのケミカルシフトは化合物Iのそれと良く一致する。3.07 ppmのマルチプレット(2H)はH-8及びH-8'のmethineプロトン，4.73 ppmのトリプレット　(3H, J_1=4.5 Hz, J_2=4.8 Hz)は2つのbenzylプロトン(H-7,H-7')に帰属され，そのケミカルシフトから化合物Iと同様2つのaryl基は*diequatorial*配置をしていることを示唆する。3.84 ppm(3H)及び3.87 ppm (6H)は3個のmethoxyl基由来のプロトンを，3.90 ppm及び4.27 ppmのマルチプレット(各2 H）はmethyleneプロトン(H-9，H-9')に帰属される。5.95 ppmのシングレット（2H）はmethylenedioxy基プロトンに相当する。6.57 ppmのシングレット(2H)及び6.77～6.85 ppm

のマルチプレットは芳香族プロトンに由来する。^{13}C-NMRスペクトルの結果も化合物Iと良く一致する。UV, IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMRスペクトルの結果より化合物IIを(+)2-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-6-(3,4-methylenedioxyphenyl)-3,7-dioxabicyclo [3,3,0] octaneと同定した。この化合物は *Artemisia absinthium* L. の根から単離されたaschantin[13]の性状と一致した。

3.3 化合物 III (eudesmin) の性状

化合物IIIは油状物として得られた。$[\alpha]_D^{25}$+64.0°。UVスペクトルにおけるアルカリの深色移動, IRスペクトルにおける水酸基の吸収帯は化合物I及びIIと同様認められなかった。EI-MSスペクトルで分子イオンピークをm/z 386に，又ベースイオンピークをm/z 165に示した。後者のイオンピーク及びm/z 151のイオンピークはそれぞれ3,4-dimethoxybenzoylおよび3,4-dimethoxybenzylカチオン由来のフラグメントイオンに帰属される。これらのイオンピークは化合物IのEI-MSスペクトルにも観察され，化合物IIIの構造中にveratryl基の存在を示唆する。化合物IIIの^{1}H-NMRスペクトルは化合物Iのそれと異なり，5.95 ppm領域にケミカルシフトは観察されず，化合物Iのようなmethylenedioxy基の存在は確認されない。又4.76 ppmのダブレット(2H, J=4.3 Hz)は3,7-dioxabicyclo [3,3,0] octane構造のH-7, H-7'プロトンに帰属される。このダブレットのケミカルシフト及び結合定数からC-7, C-7'に結合する2つのaryl基は *equatorial* 配置と考えられる。このfurofuran構造中の脂肪族プロトンのシグナルは化合物I及びIIのそれらに類似している。3.12 ppmのマルチプレットはH-8, H-8'プロトンに3.86～3.90 ppmのマルチプレット (2H)，4.26 ppmのダブルダブレット(2H) (J_1=6.8 Hz, J_2=9.1 Hz)はH-9, H-9'のmethyleneプロトンに帰属される。また3.88 ppm及び3.90 ppmのシグナルはmethoxyl基のプロトン由来である。6.63～6.91 ppmのマルチプレット(6H)は2つの芳香環プロトンに帰属される。UV, IR, ^{1}H-NMRおよび^{13}C-NMRスペクトルの結果は化合物IIIを *diequatorial* 配向のaryl基を有するfurofuran型リグナンであり (+)-2,6-bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-3,7-dioxabicyclo [3,3,0] octaneと同定した。この化合物はコブシの葉や枝，*Piper peepuloides* の果実および *Virola elongata* の果実から単離されたeudesmin[7,11,14-17]のそれらと良く一致した。

3.4 化合物 IV (magnolin) の性状

化合物IVは化合物IIIと同様，油状物として得られた。$[\alpha]_D^{25}$+55.9°。UV, IRスペクトルの挙動から遊離の水酸基の存在は認められなかった。化合物IVのEI-MSおよび^{1}H-NMRスペクトルはこれまでの化合物のそれらに極めて類似している。EI-MSスペクトルにおけるm/z 416は分子イオンピーク，m/z 181とm/z 195は3,4,5-trimethoxybenzylおよび3,4,5-trimethoxybenzoylカチオンに，又m/z 151とm/z 165は各々3,4-dimethoxybenzylおよび3,4-dimethoxybenzoylフラグメントに帰属される。このことはこれらのaryl基が構造中に存在することを示唆する。化合物IVの^{1}H-NMRスペクトル中3.84 ppm(3H)，3.88(6H)及

び 3.90 ppm (3 H) のシグナルは methoxyl 基のプロトンに帰属される。このことは化合物IVの ^{13}C-NMR のスペクトル中，55.95 ppm, 55.97 ppm, 60.8 ppm の methoxyl 基由来のシグナルによっても支持される。又低磁場の 6.58 ppm (2H) のシングレットは trimethoxyphenyl 基の芳香核プロトンに，又 6.84 ppm～6.91 ppm のマルチプレット（3 H）は 3,4-dimethoxyphenyl 核の芳香核プロトンに由来する。^{1}H-NMR スペクトル中の他のケミカルシフトは化合物Ⅰ～Ⅲの ^{1}H-NMR スペクトルに観察された構造中の aliphatic プロトンの挙動に極めて類似し，furofuran 型構造の存在が示唆された。3.11 ppm のマルチプレット (2H) は methine (H-8, H-8') プロトンに由来する。4.75 ppm (1H, *d*, J＝4.4 Hz) および 4.77 ppm (1H, *d*, J＝10.81 Hz) のダブルダブレットは benzyl 位の H-7, H-7'プロトンに帰属される。このケミカルシフト及び結合定数からこの位置に結合する各 aryl 基は *equatorial* 配置と考えられる。3.92 ppm (2H) および 4.29 ppm (2H) の 2 つのマルチプレットは H_A-9, H_A-9' 及び H_B-9, H_B-9'の methylene プロトンに由来する。以上，他のスペクトルの結果と合わせて化合物は (+) 2-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-6-(3,4-dimethoxyphenyl)-3,7-dioxabicyclo[3,3,0]octane 構造を持つと考えられる。この化合物IVはこれまでにコブシおよび *M. fargesii* Cheng. の花蕾から単離された magnolin の性状に一致し，化合物IVを magnolin[9,14,18,19] と同定した。

3.5 化合物 V (yangambin) の性状

化合物V，m.p.118℃，$[\alpha]_D^{25}$＋63.5°，の UV，IR スペクトルの挙動は化合物Ⅰ～IVのそれらと良く類似し，遊離の水酸基の存在が認められない。この化合物の EI-MS, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR のスペクトルは化合物Ⅲ (eudesmin) のそれらに極めて類似している。EI-MS スペクトルでの分子イオンピークは m/z 446 に見られ，化合物Ⅲの m/z 386 に比べ mu 60 多い。これは methoxyl 基 2 個に相当する。このことは EI-MS スペクトルの他の主なフラグメントイオンピーク m/z 195 および m/z 181 (ベースイオン) の存在によっても支持される。前者は 3,4,5-trimethoxybenzoyl カチオンに，又後者は 3,4,5-trimethoxybenzyl カチオンに由来する。化合物Vの ^{1}H-NMR スペクトルにおいて 3.84 ppm (6H) および 3.88 ppm (12H) のシグナルは 6 個のメトキシルプロトンに帰属される。さらに 6.57 ppm のシングレット（4H）は 2 つの aryl 基由来のプロトンである。3.00 ppm～5.00 ppm 領域の他のシグナルはこれまでに化合物Ⅰ～IVに見られる脂肪族プロトンに相当すると考えられる。3.10 ppm のマルチプレットは furofuran 環の methine プロトン即ち H-8, H-8'プロトンに由来する。4.75 ppm のダブレットは (2H, J＝4.2 Hz) は benzyl 位プロトン，H-7 及び H-7'プロトンに帰属される。このケミカルシフトおよび結合定数からこの位置に結合する 2 個の aryl 基は化合物Ⅰ～IVの場合と同様，furofuran 環上，*diequatorial* 配向を取っている。3.93 ppm のマルチプレット (2H) および 4.31 ppm のダブルダブレット (2H, J_1＝6.8 Hz, J_2＝9.2 Hz) は 9 位，9'位の methylene プロトンに相当する。化合物Ⅲおよび化合物Vの ^{1}H-NMR スペクトルにおいて H-7 および H-7'はいずれもダブレットとして観察される。この領域のシグナルが化合物Ⅰはトリプレット，化合物IVは

ダブルダブレットとし観察されるが，これは化合物IIIおよびVの分子の対象性に依ると推察される。UV，IR，^{13}C-NMRスペクトル及び旋光度の結果と共にこの化合物Vを(+)2,6-bis(3,4,5-trimethoxyphenyl)-3,7-dioxabicyclo [3,3,0] octaneと同定した。この化合物はこれまでに *M. fargesii* Cheng.の花蕾，*Macropiper excelsum* (Forst. f.) Miq.の葉や *Artemisia absinthium* L.の根から単離されたyangambin (=lirioresinol-B-demethyl ether)[13,14,17-19]と一致する。

3.6 化合物 VI (medioresinol) の性状

化合物VI，$[\alpha]_D^{25}$+67.8°，は油状物として得られた。この化合物のUVスペクトルにおける λmax は280.8 nmに観察され，アルカリにより λmax 363.6 nmへ深色移動する。化合物I～Vとは異なり構造中にフェノール性水酸基を有していることが示唆される。このことはIRスペクトルの3471 cm^{-1}，3385 cm^{-1} の吸収帯の存在によっても支持される。化合物VIのEI-MSスペクトルは化合物I～Vのそれらとは異なるピークが観察された。分子イオンピークはm/z 388に認められた。特徴的なイオンピークはm/z 181およびm/z 167に現れ，各々4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzoylカチオンおよび4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzylカチオンに相当する。又m/z 151はベースイオンであり，4-hydroxy-3-methoxybenzoylカチオンに，m/z 137は4-hydroxy-3-methoxybenzylカチオンに相当する。即ち化合物VIの構造中にsyringylおよびguaiacyl基が存在する事が示唆される。化合物VIの^{1}H-NMRスペクトルの低磁場に見られる6.59 ppmのシングレット (2H) は1,3,4,5置換ベンゼン環のプロトンに，又6.84 ppm～6.90 ppmのマルチプレット (3H) は1,3,4置換ベンゼン環のプロトンに相当する。前者はsyringyl基，後者はguaiacyl基を支持する。5.49 ppm及び5.59 ppmに現れる幅広いシグナルは共に水酸基のプロトンによる。3.90 ppmのシグナルはプロトン9個が計算され，3個のメトキシル基プロトンに帰属される。3.00 ppm～5.00 ppm領域の他のシグナルは全て脂肪族プロトンに由来し，これまで見られた化合物I～Vのそれらに良く類似している。3.10 ppmのマルチプレット (2H) はmethineプロトン，4.26 ppmのマルチプレット (2H) はmethyleneプロトンに相当する。又4.74 ppmのダブルダブレット(2H, J_1=4.6 Hz, J_2=14.7 Hz)はfurofuran環のbenzyl位プロトンに帰属される。このケミカルシフト及び結合定数は環上7'位，7位に結合する2個のaryl基が共に *equatorial* 位であり，化合物I～Vの場合に一致する。これらの結果から化合物VIを(+)2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-6-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3,7-dioxabicyclo [3,3,0] octaneと同定した。この化合物は *Hedyotis lawsoniae* の葉，*Pirca occidentalis* A.の花や枝から単離されたmedioresinol[20,21]と一致する。化合物I～VIは全て2,6-diaryl-3,7-dioxabicyclo [3,3,0] octane構造を有する。又それらの旋光度 $[\alpha]_D$ は+48°～68°の間にある。2,6位の置換はいずれも *equatorial* であり，それら化合物は互いに構造的に良く一致する。従ってその立体化学は1(R)，2(S)，5(R)，6(S)となる。

3.7 化合物 Ⅶ（fargesin）の性状

化合物Ⅶ，$[\alpha]_D^{25}$ +132°，m.p. 138～139℃，無色の結晶，として得られ，そのUVスペクトルの λmax は 283 nm であり，アルカリ添加による深色移動は認められなかった。一方，この化合物のIRスペクトルは水酸基による吸収帯は確認されず化合物Ⅶの構造中遊離の水酸基が置換されていないことを示唆する。EI-MSスペクトルのフラグメントイオンピークは分子イオンピーク m/z 370，ベースイオンピーク m/z 149 を初め，殆んどのフラグメントイオンピークは化合物Ⅰのそれらに一致する。m/z 149 のピークは 3,4-methylenedioxybenzoyl カチオンに相当する。主なフラグメントイオンは m/z 165，m/z 151，m/z 135 であり，各々3,4-dimethoxybenzoyl，3,4-dimethoxybenzyl，3,4-methylenedioxybenzyl カチオンに由来し，化合物Ⅰのそれらと良く一致する。構造中に存在すると考えられる piperonyl 由来の methylenedioxy 基は^{13}C-NMR スペクトルの 101.05 ppm のシグナルにより，又メトキシル基は同スペクトルの 55.91 ppm 及び 55.94 ppm の炭素のシグナルにより支持される。化合物Ⅶの^{1}H-NMR スペクトルのケミカルシフトにおいて 3.88 ppm (3H) および 3.90 ppm (3H) のシグナルはメトキシル由来のプロトンに，5.94 ppm のシングレット (2H) は methylenedioxy プロトンに帰属され，6.76～6.87 ppm のマルチプレット (6H) は芳香核プロトンに相当する。これらは化合物Ⅰの場合と一致する。2.80 ppm～5.00 ppm のケミカルシフトは化合物Ⅰと同様，構造中に furfuran 環の存在が示唆された。C-7，C-7'の benzyl 位プロトンは化合物Ⅰの場合，4.73 ppm にトリプレットの状態で観察されたが，化合物Ⅶでは 4.87 ppm 領域には 1 個分のプロトンによるダブレット (1H, J=5.6 Hz, H-7') のみ観察されたが，しかし，4.42 ppm に 1 つのダブレット (1H, J=7.1 Hz, H-7) が観察された。このことは化合物Ⅰと構造中の環境が異なることを示唆する。一方，化合物Ⅰでは 2 つの methine プロトン (H-8, H-8') は 3.08 ppm にマルチプレット (2H) として観察された。化合物Ⅶではこの領域でシグナルは観察されず，高磁場 2.87 ppm にマルチプレット (1H, H-8) が認められ 1 個分のプロトンに積算された。一方，化合物Ⅰではシグナルが観察されない領域 3.83 ppm に認められるマルチプレット (2H) は H-8'および H-9'の 1 個のプロトンに相当する。又 4.12 ppm のダブレット (1 H, J=5.1 Hz, H-9) は C-9 methylene の 1 つのプロトンに帰属される。以上の結果 2-aryl が化合物Ⅰの場合，*equatorial* 配位であるのに対し，化合物Ⅶでは *axial* と考えられる。このため，芳香環による遮蔽効果により C-8 位の methine プロトン，C-7 位の benzyl プロトンは高磁場へ各々2.87 ppm および 4.42 ppm へシフトしたと考えられる。3.76～3.84 ppm (2H) 及び 4.10 ppm～4.12 ppm (1H) は残りの methylene プロトンに相当する。これらの結果，化合物Ⅶは (+)-2-(3,4-dimethoxyphenyl)-6-(3,4-methylenedioxyphenyl)-3,7-dioxabicyclo [3,3,0] octane と同定した。この octane 骨格に結合する 2 つの aryl 基は C-7'位で *axial* に，C-7 位で *equatorial* に配置し，化合物Ⅶは化合物Ⅰとは明らかに異なる。即ち *axial-equatorial* aryl 配向の furofuran 型リグナンである。従ってその立体配置は 1(R)，2(R)，5(R)，6(S) となる。この化合物はこれまでにコブシ *M.*

kobus DC. の葉や枝, *Artemisia absinthium* L. の根, *Virola elongata* の果実, *M. fargesii* Cheng. の花蕾から単離されている fargesin[11,13,18,22] の構造に一致し，化合物 I と VIIはC-7'の epimer である。

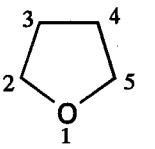
3.8 化合物 VIII (phillygenin) の性状

化合物VIII, $[\alpha]_D^{25}$+91.2°, m.p 151～152℃, の UV λ max はアルカリで深色移動をする。又 IR スペクトルの 3439 cm^{-1} の吸収帯は水酸基によるもので構造中の遊離の水酸基の存在を示す。EI-MS スペクトルで分子イオンピークは m/z 372 に現れ化合物IIIより質量数 mu 14 少ない。m/z 151 のピークはベースイオンピークであり，化合物VIの EI-MS スペクトルにも観察されており，3-methoxy-4-hydroxybenzoyl カチオン及び 3,4-dimethoxybenzyl カチオンに相当する。一方, m/z 137 は 3-methoxy-4-hydroxybenzyl カチオンに帰属される。他の特徴的なイオンピークは m/z 165 であり，3,4-dimethoxybenzoyl カチオンに由来する。このことは化合物VIII中に guaiacyl および veratryl の部分構造を有することを示唆する。^{1}H-NMR スペクトルで低磁場の 6.82 ppm～6.93 ppm のマルチプレット (6H) は芳香族プロトンに相当し，5.29 ppm のシングレットは遊離水酸基のプロトンに帰属される。3.89 ppm (3H)，3.90 ppm (3H) の各シングレットは methoxyl 基由来のシグナルである。4.43 ppm のダブレット (1H, J=7.1 Hz) および 4.87 ppm のダブレット (1H, J=5.5 Hz) は構造の benzyl 位，即ち H-7，H-7'の各プロトンに帰属される。又高磁場 2.90 ppm のマルチプレット (1H) は methine プロトン H-8 に相当し，3.33 ppm のマルチプレットは H-8'の methine 及び methylene の 1 つの H-9'の各プロトン由来のシグナルである。この結果は化合物VIIの場合と同様，C-2-aryl が *axial* 位にあることを示唆する。3.85 ppm のマルチプレット (2H) は 2 つの methylene の各 1 プロトン即ち H-9，H-9'に相当する。4.13 ppm のダブレット (1H, J=9.4 Hz) は残りの H-9'に帰属される。この化合物VIIIも又化合物VIIと同様，2 つの aryl 基は *axial/equatorial* の配位を持つと考えられる。これらの結果から化合物VIIIは (+)-2-(3,4-dimethoxyphenyl)-6-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3,7-dioxabicyclo[3,3,0]octane と同定した。この化合物はこれまでにコブシの葉や花蕾及び *M. fargesii* Cheng. の花蕾から単離された phillygenin[6,9,23] と一致する。

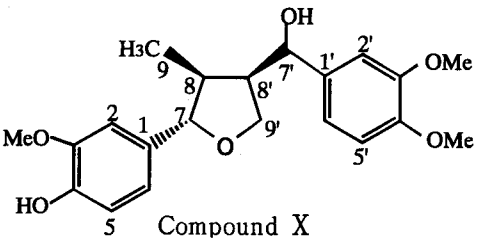
3.9 化合物 IX (epimagnolin) の性状

化合物IX, $[\alpha]_D^{25}$+88.4°, m.p 51～52℃, の各スペクトルの分析の結果は化合物IVのそれらに極めて類似している。特に EI-MS スペクトルは良く一致する。分子イオンピークを m/z 416 に，ベースイオンピークは m/z 151 に現われ，後者は 3,4-dimethoxybenzyl カチオンに由来する。m/z 195 は 3,4,5-trimethoxybenzoyl 基に相当する。これらは又，化合物IXの ^{1}H-NMR スペクトルに見られる低磁場 6.59 ppm のシングレット (2H) 及び 6.86 ppm，6.94 ppm に見られるマルチプレット (3H) により支持される。前者は 1,3,4,5 置換ベンゼン環プロトンに，後者は典型的な 1,3,4 置換ベンゼン環に帰属される。methoxyl 基のプロトンは 3.87 ppm (3H)，3.88 ppm (6H)，3.89 ppm (3H) の各シングレットとして確認できる。2.8 ppm～5.0

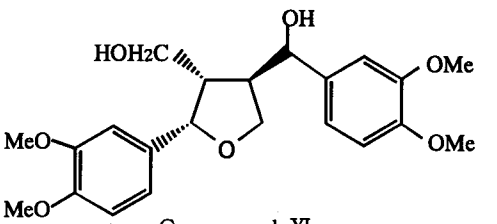
ppm 領域の aliphatic プロトンのケミカルシフトは化合物Ⅶ，Ⅷのそれらに極めて類似している。2.93 ppm のマルチプレット (1H) は H-8 の methine プロトンに，3.34 ppm のマルチプレット (2H) は H-8'の methine プロトン及び H-9' の methylene の 1 つのプロトンに帰属される。3.84 ppm～3.94 ppm のマルチプレット (2H) は H-9 及び H-9'の各 methylene の 1 つのプロトンに又 4.16 ppm のダブレット (1H, J＝9.4 Hz) は残りの H-9 プロトンに相当する。さらに 4.44 ppm のダブレット (1 H, J＝7.0 Hz) および 4.88 ppm のダブレット (1H, J＝5.3Hz) は各々benzyl 位のプロトン H-7, H-7'由来のものである。これらのケミカルシフトおよび結合定数から C-7'位の aryl 基は *axial* 配位を取り，化合物ⅦおよびⅧと同様，2 つの aryl 基は *axial-equatrial* 配位を示す。従って，化合物 IX は (＋)-2-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-6-(3,4-dimethoxyphenyl)-3,7-dioxabicyclo [3,3,0] octane と同定した。この化合物は *Hernandia ovigera* Linn, の葉及び *Virola elongata* の果実から単離された epimagnolin[30] と一致し，化合物IVとIXは C-7' epimer である。3,7-dioxabicyclo [3,3,0] octane 構造における 2,6-aryl 基が *equatorial-equatorial* 化合物の旋光度は約 $[\alpha]_D$ ＋60° 前後を示すが，*axial-equatorial* のそれはかなり大きい傾向を示し，化合物 Ⅰ：Ⅶ ($[\alpha]_D$ ＋48°：＋132°)，Ⅳ：IX ($[\alpha]_D$ ＋67.8°：＋88.4°) の他，(＋)sesamin：(＋)episesamin ($[\alpha]_D$ ＋64°：＋119°)，aschantin：epiaschantin ($[\alpha]_D$ ＋65°：＋114°) 等が知られている[24]。



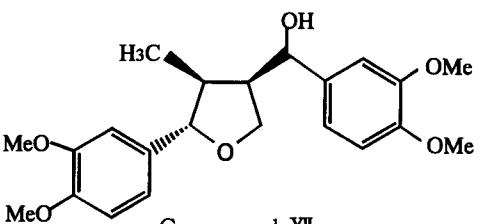
Tetrahydrofuran skeleton



Compound X
(Kobusinol A)



Compound XI
(Kobusinol B)

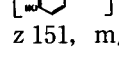


Compound XII
(Magnostellin A)

Tetrahydrofuran type lignans

3.10　化合物 X (kobusinol A) の性状

化合物X，$[\alpha]_D^{25}$＋98.2°，は無色の油状物として得られた。UV スペクトルの λmax 280.0 nm はアルカリで λmax 302 nm へ深色移動をする。$FeCl_3$ および 2,6-dibromoquinonechlor-

oimide(2,6-DBQ)による呈色反応は前者は陽性，後者は陰性であった。このことは化合物Xの構造に遊離のフェノール性水酸基が存在することを示唆するが，4-hydroxybenzyl alcoholの部分構造は存在しないことを示唆する。水酸基の存在はIRスペクトルにおける3504 cm^{-1}および3422 cm^{-1}の吸収帯の存在によっても支持される。EI-MSスペクトルの分子イオンピークはm/z 374に現れる。他のフラグメントはm/z 356(M^+-18)，m/z 338(M^+-36)，m/z 208()，m/z 173(ベースイオン，m/z 338−m/z 165)が認められる。さらにm/z 165，m/z 151，m/z 137が認められ，各々3,4-dimethoxybenzoyl，3,4-dimethoxybenzylおよび3-methoxy-4-hydroxybenzoyl，3-methoxy-4-hydroxybenzylの各カチオンに帰属される(Fig. 2)。これらはfurofuran型リグナン(I〜IX)にも認められた。このことは構造中にveratrylおよびguaiacyl基が部分構造として存在することを示唆する。^{1}H-NMRスペクトルは化合物I〜IXのfurofuran型のリグナンそれらとはかなり異なる。3.86 ppmのシグナルは3個分のmethoxyl基由来のプロトンに相当する。一方，6.79 ppm〜6.89 ppmのマルチプレットは2つの1,3,4置換の芳香核の6個分に帰属される。脂肪族プロトン由来のシグナルはtetrahydrofuran骨格を示唆する。高磁場において1.10 ppmのダブレット(3H, J=5.5 Hz)はmethyl基由来のプロトンのシグナルである。2.10 ppmの見られる四重線(1H, J_1=6.8 Hz, J_2=6.8 Hz, J_3=6.7 Hz)は構造のmethine H-8プロトンに，又2.70 ppmのマルチプレット(1H)はmethineプロトンH-8'プロトンに帰属される。4.10 ppmおよび4.22 ppmのマルチプレットは各1個のプロトンに積算されH-9'のmethyleneプロトンに相当する。このmethylene基の存在は化合物X の^{13}C-NMRスペクトルの69.46 ppmのシグナルにより明らかであり，この化合物のDEFTスペクトルにより確かめられた(Fig. 3)。4.58 ppmのダブレット(1H, J=5.7 Hz)および4.84 ppmのダブレット(1H, J=5.94 Hz)は各1個分のbenzyl位即ちH-7およびH-7'プロトンに帰属される。さらに3.48 ppmのシグナルは水酸基のプロトンに由来する。以上，脂肪族プロトンのケミカルシフトはtetrahydrofuran構造を示唆する。これを確かめるため^{1}H-^{1}H COSYスペクトルにより確かめた(Fig. 4)。1つのbenzyl位H-7はH-8およびH-8'との相関が明らかである。methineプロトンの1つH-8はH-7, H-9, H-8'と又他の1つH-8'はH-7', H-8, H-9'にそれぞれ相関が認められた。これらの結果，脂肪族プロトンのケミカルシフトはその構造中にtetrahydrofuran環の存在を示唆した。2つのaryl基の結合位置は1つのaryl基がC-7に，他の1つはC-7'に結合すると考えられる。2,6-DBQでの呈色反応はC-7'にveratryl基が結合することを支持する。従ってC-7位にguaiacyl基が結合する。^{13}C-NMRスペクトルにより21個の炭素の存在が確認された。13.05 ppmのシグナルはmethyl基炭素(C-9)，44.05 ppmおよび48.09 ppmにはmethine炭素(C-8, -8')，69.46 ppmはmethylene炭素(C-9')，73.23 ppm(C-7')，87.92 ppm(C-7)は各benzyl位炭素に帰属される。又，55.94 ppmおよび55.96 ppmはmethoxyl炭素に相当する。108 ppm〜150 ppm領域の12個のシグナルは2つのaryl基の炭素に由来する。C-7位及びC-7'位にaryl基が結合する事は^{1}H

-^{13}C-HMBC スペクトルにより明らかにされた(Fig. 24)。即ち tetrahydrofuran 環の H-8 と guaiacyl の C-1(134.85 ppm), H-7 と C-2(108.27 ppm)の間に, 又 H-7'と veratryl 環の C-2' (109.50 ppm)の間のロングレンジカップリングが観察されることで支持された。一方, tetrahydrofuran 環の配向は ^{1}H-NOESY スペクトルにより確かめた。H-8', H-8 および H-8'と H-7'

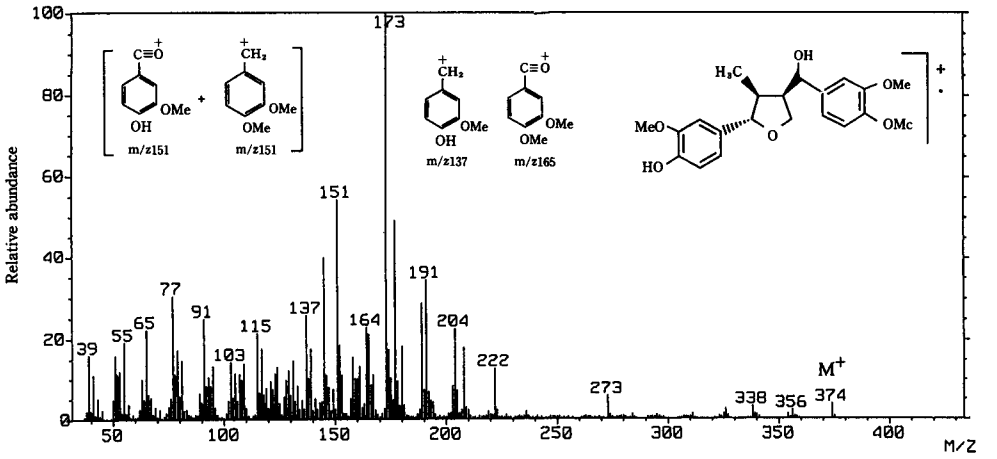


Fig. 2. EI-MS spectrum of compound X.

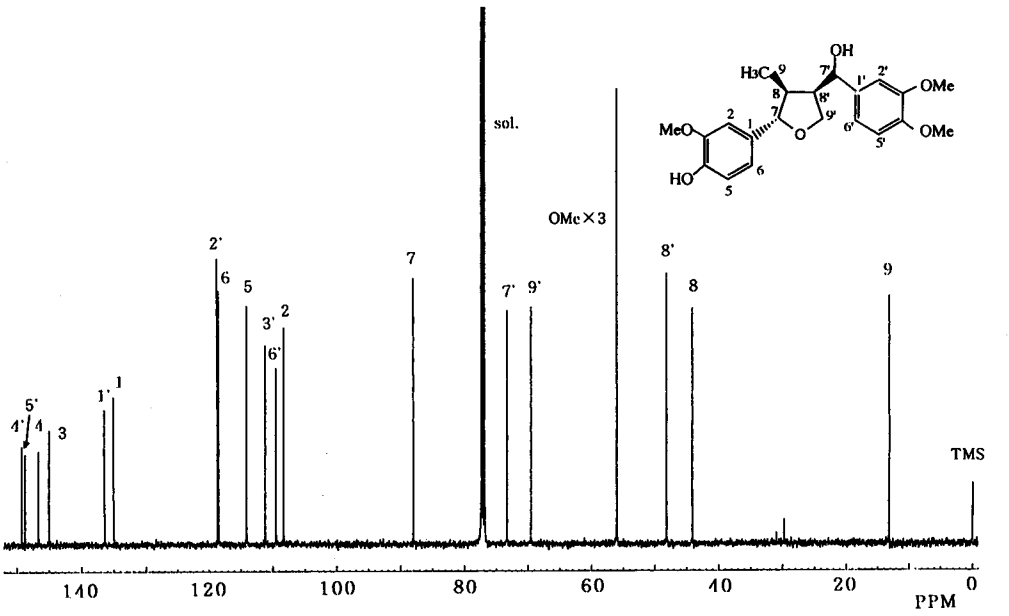


Fig. 3. ^{13}C-NMR spectrum of compound X($CDCl_3$).

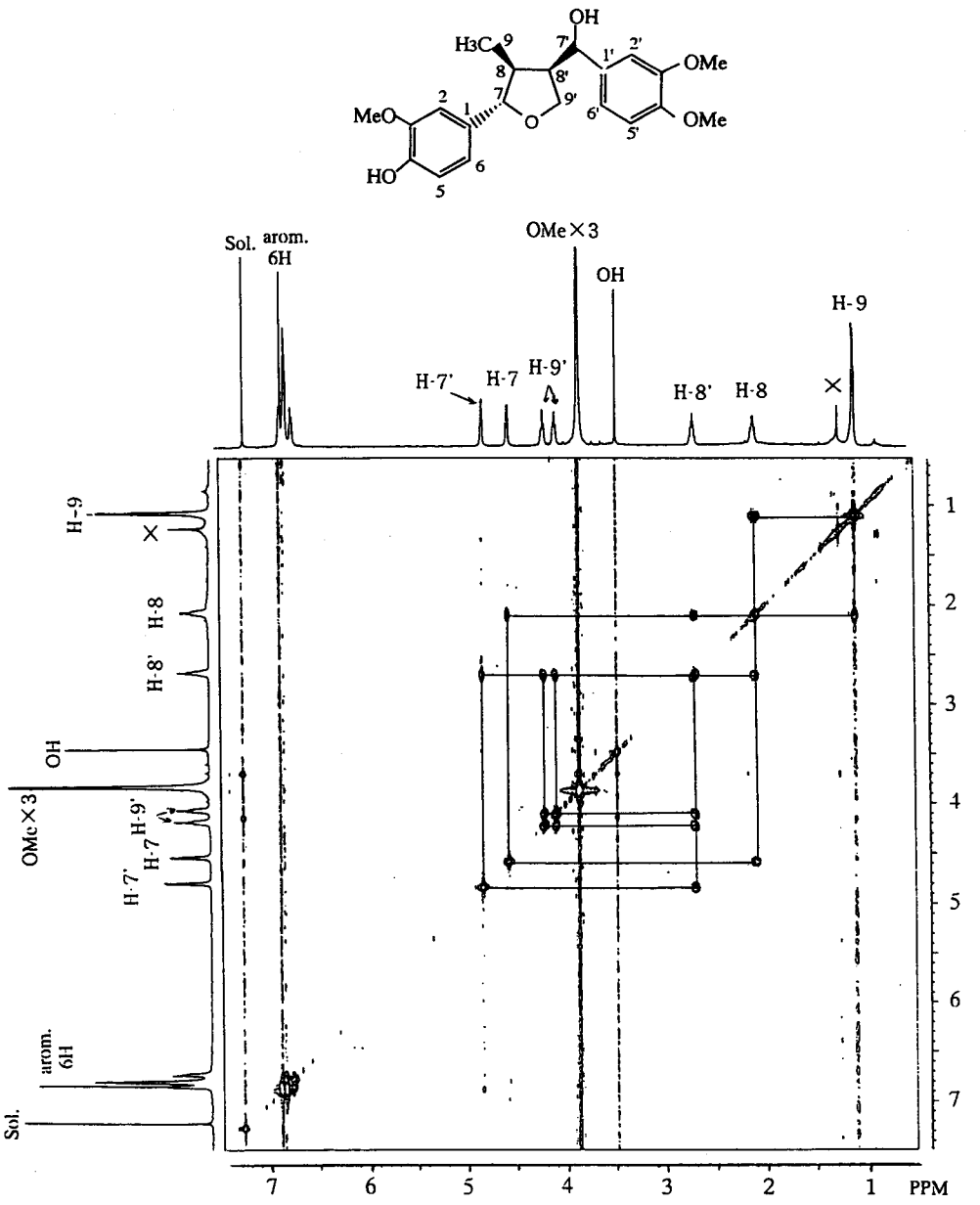


Fig. 4. ^{1}H-^{1}H COSY NMR spectrum of compound X($CDCl_3$).

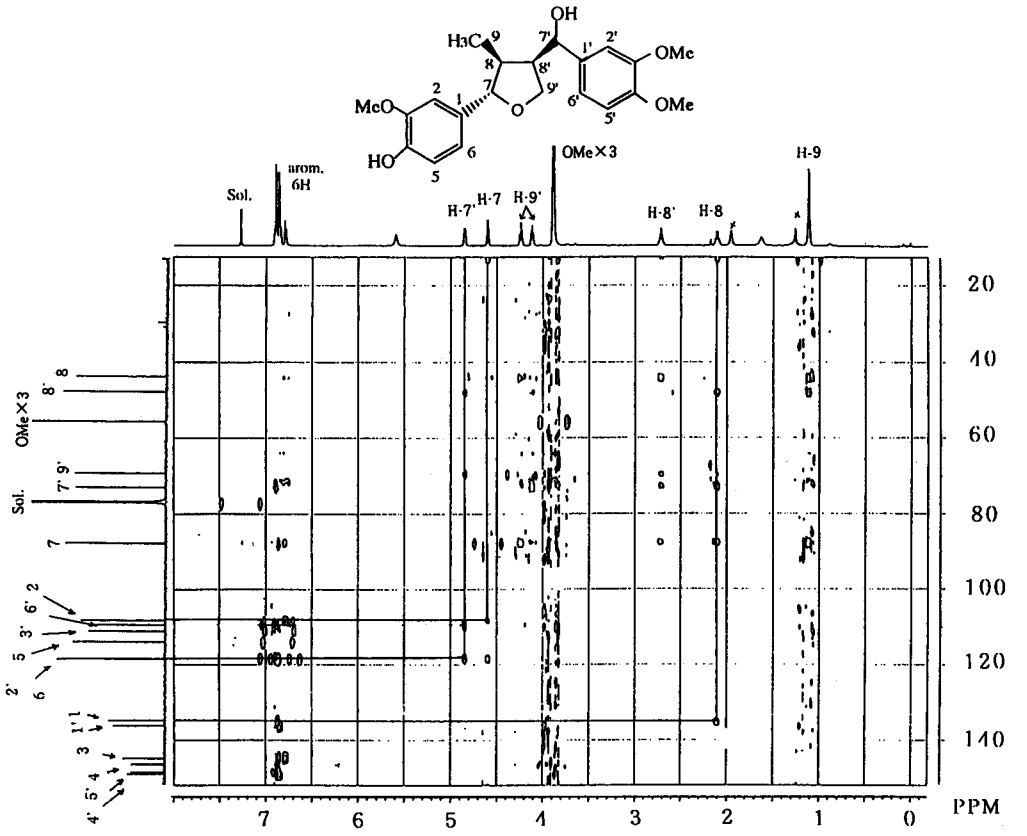


Fig. 5. HMBC spectrum of compound X($CDCl_3$).

さらに H-9'に相関が認められた。又 H-7 と H-9 および H-7 と H-8 にも明らかに相関があるが前者の方が顕著である(Fig. 5)。このことは tetrahydrofuran 面上で構造式Xのように H-7, C-9 および C-7'は *axial* に，C-7 の aryl は *equatorial* の配向をしていると考えられる。これは 7(S)，8(S)，7'(R)，8'(S)の配置を示唆する。従って化合物 X は(+)tetrahydro-α^4-(3,5-dimethoxyphenyl)-3-methyl-2-(4-hydroxy-3-methoxylphenyl)-4-furanmethanol と同定した。この化合物はこれまでに報告されていない新しいリグナンで仮に kobusinol A と名付けた。

3.11　化合物　XI（kobusinol B）の性状

化合物XI，$[\alpha]_D^{25}+16.40°$，は油状物として得られた。UV スペクトルの λmax は 279.4 nm であり，アルカリ添加による深色移動は認められなかった。しかし，水酸基の存在は IR スペクトルにおける 3420 cm^{-1} の吸収帯の存在によって確認され，化合物XIの構造中，遊離の脂肪族水酸基が存在することを示唆する。化合物XIの EI-MS スペクトルは分子イオンピークを

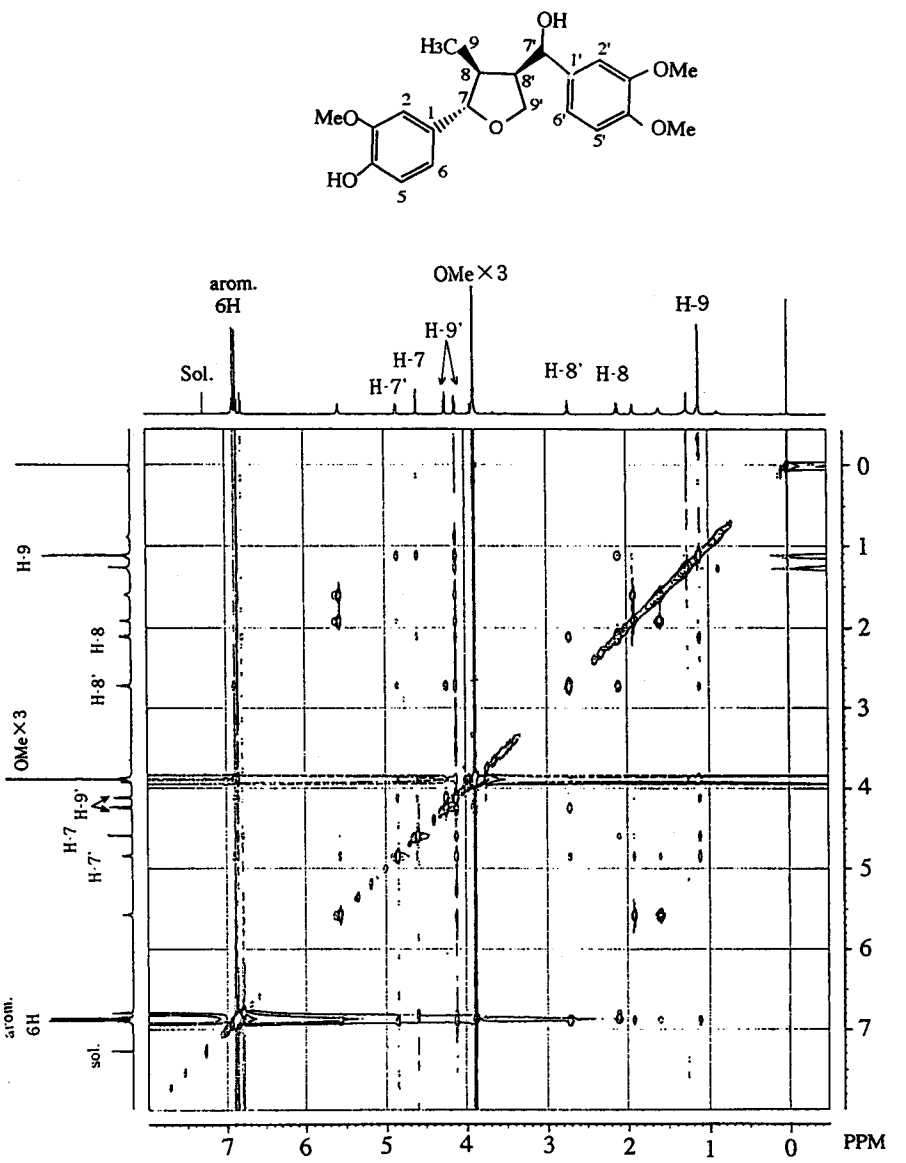


Fig. 6. NOESY spectrum of compound X($CDCl_3$).

m/z 404 に，ベースイオンピークを m/z 167 に示す。m/z 151 および m/z 165 のフラグメントイオンピークは，3,4-dimethoxybenzyl および 3,4-dimethoxybenzoyl カチオンに相当し，各々化合物XIの構造中に veratryl 基の存在が示唆される (Fig. 7)。^{1}H-NMR スペクトルおいて 3.85 ppm, 3.87 ppm の 12H 分のシグナルは 4 個のメトキシル基由来のプロトンに相当する。6.79 ppm～6.89 ppm のマルチプレットは 1,3,4 置換の芳香核の 6H 個分に帰属される。脂肪族プロトン由来のシグナルは化合物Xの場合と同様，tetrahydrofuran 骨格を示唆する。2.03

ppm および 2.61 ppm に見られるマルチプレットは構造中の methineH-8, H-8'プロトンに, 3.41 ppm のダブレットはカルビノールプロトン(H-9)に, 又 4.10 ppm のマルチプレットおよび 4.22 ppm のダブルダブレットは H-9'の methylene プロトンに相当する。4.51 ppm のダブレット(1H, J=7.94 Hz)および 4.66 ppm のダブレット(1H, J=7.39 Hz)は benzyl 位即ち H-7 および H-7'プロトンに帰属される。さらに 2.55 ppm のシグナルは benzyl 位の水酸基のプロトンに由来し, このピークは重水素(D_2O)置換により消失することによって確認された。化合物Ⅺのジアセテートの ^{1}H-NMR スペクトルでは 1.93 ppm(3H)および 2.06 ppm(3H)の各シングレットを新たに確かめることができ, acetyl 基由来のプロトンを示す。Fig. 27 に見られる benzyl 位プロトンによる 2 つのダブレット 4.51 ppm(H-7)および 4.66 ppm(H-7')のシグナルは acetyl 化により, 各々4.54 ppm(d, J=7.6 Hz)および 5.66 ppm (d, J=9.3Hz)の低磁場へシフトし, H-7 プロトンのシグナルは殆ど変化しないが, 特に H-7'プロトン由来のシフトが大きく, C-7'に遊離の水酸基が置換されていることを示唆する。以上, aliphatic プロトンのケミカルシフトは tetrahydrofuran 構造であることが考えられる。これは ^{1}H-^{1}H COSY のスペクトルにより確かめた。1 つの benzyl 位 H-7 は H-8 との相関関係が明らかである。methine プロトンの 1 つの H-8 は H-8'および H-7, 他の 1 つの H-8'は H-8 および H-9'にそれぞれ相関関係が認められた(Fig. 8)。さらに, 構造の詳細を知るため, 化合物Ⅺのジアセテートの NOE スペクトルを検討した。H-8(2.01 ppm)のプロトンの照射で H-7(4.55 ppm), H-8'(2.69 ppm), H-9(3.41 ppm)の各シグナルの強度は 2.3%, 1.6%, 4.2%に増加した。一方, H-8'(2.61 ppm)のプロトンの照射により H-8(2.01 ppm), H-7(4.55 ppm), H-7'(5.65 ppm), H-9(3.98 ppm)のシグナルは 1.7%, 1.6%, 3.1%, 5.6%の強度増加を示した。これらの結果は, tetrahydrofuran 構造の H-8 と H-7 が *cis*, H-8 と H-8'が *trans* に配位し, H-8 位の立体配置は R で

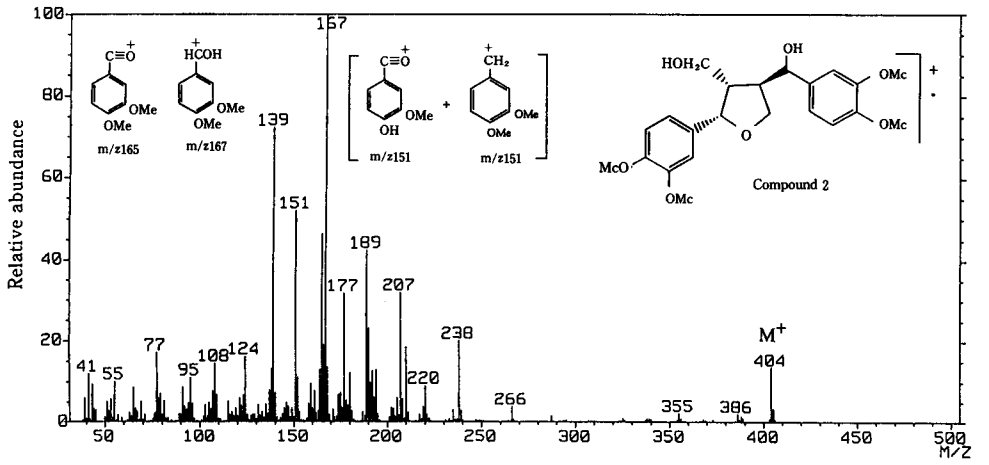


Fig. 7. EI-MS spectrum of compound Ⅺ.

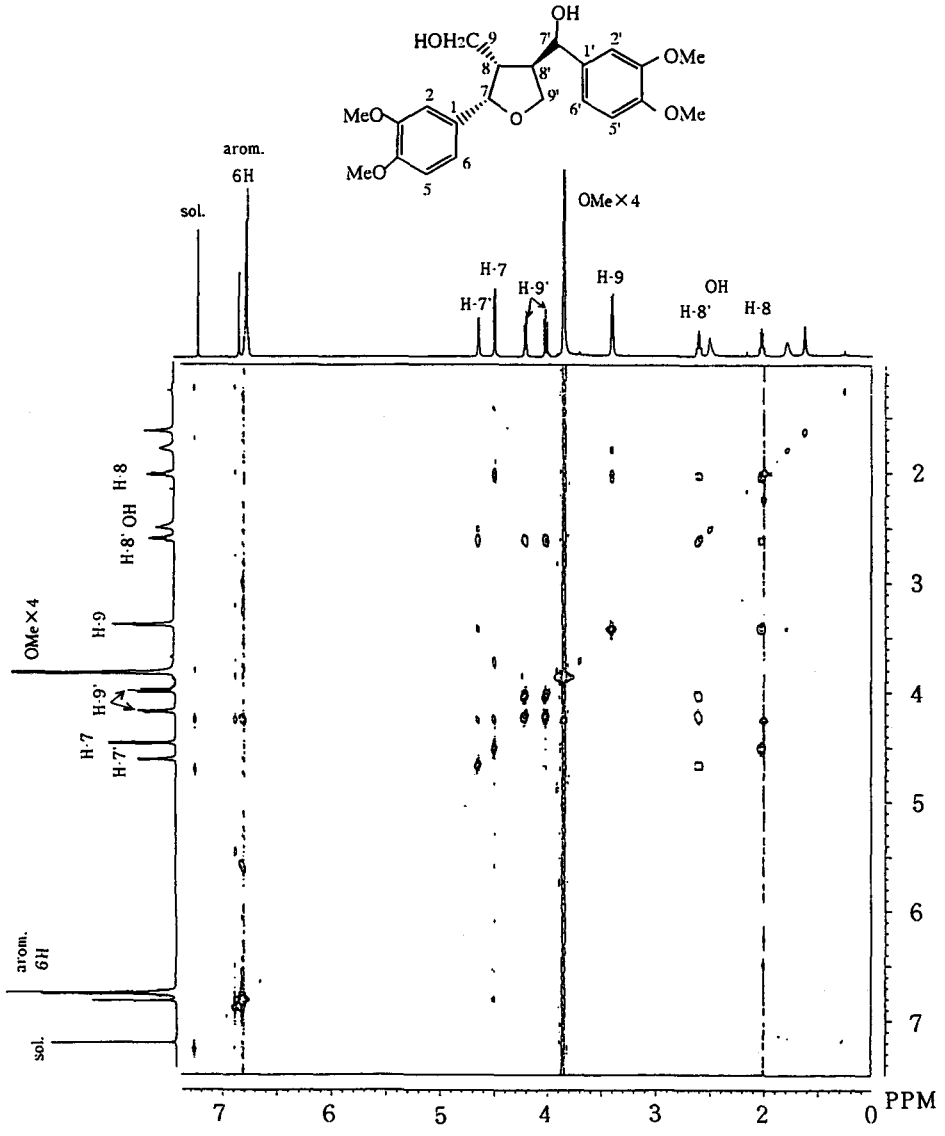


Fig. 8. ^{1}H-^{1}H COSY NMR spectrum of compound XI($CDCl_3$).

あることを示唆した。^{13}C-NMR スペクトルは22個の炭素のシグナルが観察された。108 ppm ～150 ppm 領域には aryl 基による炭素のシグナルが認められた。62.85 ppm のシグナルは C-9 のカルビノール炭素に相当し，化合物Xの C-9 炭素が 13.05 ppm の methyl 炭素として確認されたのと明らかに異なる。50.28 ppm, 51.68 ppm は各々C-8, -8'炭素に 62.85 ppm, 70.33 ppm は各々C-9, C-9'炭素に帰属される。さらに 75.51 ppm, 83.80 ppm は各 benzyl 位炭素，C-7', C-7 に相当する。これらの結果は化合物XIの構造中に2個の veratryl 基，1級及び2級の水酸

基の存在を示唆し，化合物Xと同様，terahydrofuran構造を指示する。従って化合物XIはtetrahydro-α^4,2-bis(3,4-dimethoxyphenyl)-α^4,3-furandimethanolと同定した。この化合物の知見はこれまでに得られておらず新しいリグナンである。化合物Xと同様，仮にkobusinol Bと名付けた。

この化合物はこれまで得られているtetrahydrofuran型リグナンと基本的には極めて類似している。2つのaryl基がguaiacyl基，C-7'位deoxy体はカラマツ *Larix leptolepes* Gordon.[25]から得られているlariciresinolであり，又，C-7位のoxo体はトドマツ *Abies sachalinensis* Masters. の材から得られている[26]。又，ヨーロッパトウヒ *Picea abies* Karst. の材およびトドマツ材[27]から2つのaryl基がguaiacyl基の物質が単離されている。オノエヤナギ *Salix sachalinensis* Fr. Sc hmit. の材から2つのaryl基がsyringyl基，カルビノールでのp-hydroxybenzoateが単離されている[28]。

3.12　化合物 XIIの性状

化合物XII，[α]+92.14°は無色の油状物として得られた。UVスペクトルのλmaxは231.0 nmであり，化合物XIと同様，アルカリ添加による深色移動は認められなかった。IRでは3507 cm^{-1}吸収帯の存在によって化合物XIIの構造中に遊離の水酸基が置換されていることを示唆する。1375 cm^{-1}吸収帯の存在はmethyl基を示唆する。化合物XIIのEI-MSスペクトルでは分子イオンピークをm/z 388に示す。また，ベースイオンピークをm/z 173に示した。一方，m/z 151および165のフラグメントイオンピークは3,4-dimethoxybenzylおよび3,4-dimethoxybenzoylカチオンに相当し，化合物XIIの構造中にveratryl基の存在が示唆される。^{1}H-NMRスペクトルで3.87 ppmと3.88 ppm領域のシグナルは4個のメトキシル基の存在を示唆する。6.82-6.91 ppm領域の6H分のマルチプレットは1, 3, 4置換の芳香核プロトンに帰属される。aliphaticプロトン由来のシグナルの挙動は化合物Xと極めて類似し，tetrahydrofuran骨格を示唆する。2.11 ppmおよび2.72 ppmに見られるマルチプレットは構造中のmethineH-8およびH-8'プロトンに相当し，4.61 ppmおよび4.85 ppmのシグナルはbenzyl位のH-7およびH-7'プロトンに帰属され，H-7'は水酸基を持つ炭素原子に結合し，低磁場へシフトしている。1.12 ppmのダブレット(J=7.1 Hz)はmethyl基の3個のプロトン(H-9)に由来し，4.12 ppmおよび4.24 ppmのマルチプレットはmethyleneプロトン(H-9')に相当する。このmethyleneの存在は^{13}C-NMRスペクトルの69.51 ppmのシグナルにより明らかでありDEFTスペクトルで確かめられ，化合物Xのそれと良く一致する。これらのケミカルシフトの挙動は化合物Xのそれらに良く似ている。1.89 ppmのシグナルは水酸基のプロトンに帰属される。これらaliphaticプロトンの関係を^{1}H-^{1}H COSYスペクトルにより確かめた(Fig. 32)。benzyl位H-7はH-8との相関関係が明らかである。methineプロトンの1つのH-8はH-8', H-7およびH-9とH-8'はH-8およびH-9'にそれぞれ相関関係が認めた。^{13}C-NMRスペクトルの挙動は化合物Xのそれと一致する。以上の結果，化合物XIIはXより1個のmethoxyl基が多い構造を有し，

2つのveratryl基が置換されている。又，この置換基はC-7およびC-7'に結合し，その配置も化合物Xと同様と考えられた。従って化合物XIIをtetrahydro-α^4,2-bis(3,4-dimethoxyphenyl)-3-methyl-4-furanmethanolと同定した。この化合物はシデコブシ *M. stella* Maxim.の葉および *Virola elongata* の果実から単離されたmagnostellin A[7]の化合物XIIの性状と一致する。

4. おわりに

キタコブシ葉部から新規化合物を含め12種のリグナンが単離された。9種のリグナンは2,6-diaryl-3,7-dioxabicyclo[3,3,0]octane構造を有し，この中3種(VII～IX)は他の6種(I～VI)と異なり，C-2位での立体配置が異なっている。しかし，本研究で得られたこのoctane構造，即ちfurofuran型リグナンはこれまでモクレン属Magnoliaの他の樹種にも見られるものであった。前述したように，コブシ葉部のリグナンはsesamin, kobusin, lirioresinol, epieudesmin, phillygeninがこれまで単離されており，全てoctane構造，即ちfurofuran型リグナンである。キタコブシ葉中のリグナン中furofuran型リグナンはsesamin, lirioresinol, epieudesminは単離されなかったが，さらにaschantin(II), magnolin(IV), yangambin(V), medioresinol (VI), fargesin (VII), epimagnolin (IX) が単離された。これはコブシの葉のリグナンの精査がさらに必要であることを示唆する。又，コブシ葉中にはこれまで報告されていないtetrahydrofuran型の新しいリグナンkobusinol A (X), kobusinol B (XI) および既知のmagnostellin A (XII) が新たに単離された。kobusinol A (X) およびmagnostellin A (XII) の立体配置は同じと考えられ，kobusinol A (X) はdemethylmagnostellin Aに相当する。トドマツのpioresinol(furofuran型)，カラマツのlariciresinol(tetrahydrofuran型)，オオバヤナギのsyringaresinol(furofuran型)[28]のリグナンに比べ，比較的置換度の高い構造を有している。モクレン属の他樹種のリグナンも同様，置換基が多く，この属の樹木の特徴と考えられる。その多くの置換基はmethoxyl基, methylenedioxy基で遊離の水酸基を持つ構造のリグナンより特徴的に多い。キタコブシ葉中のkobusin(I)とfargesin(VII)はoctane構造のC-2 epimerであり，このような成分の存在はコブシ葉中のリグナン間に観察されない。辛夷あるいは厚朴としてこれまでに利用されている樹木の各部位の詳細な検索が必要であるが有用な成分の含有量は利用に取って極めて重要であると共にそれら成分の機能を明らかにする事は今後の課題である。

謝　辞

本研究を行うに当たり，試料の採取に御便宜を図って下された北海道立林業試験場長生井郁郎氏及び同場森林環境部防災科長福地稔氏に深甚の謝意を表す次第である。

文　　献

1) Chemistry in Britain 1981 umor drug. From warts to cancer. *Chem Brit* **17** : 457.
2) Fraz-Filhl R, M.G. de Carvalho O.R., Gottlieb : *Planta medica*, **43**, 53-55 (1984).
3) Nishibe, S., A. Sakushima, T. Naro, S. Fukushima : *Shoyakugaku Zasshi*, **41**, 116-120 (1987).
4) 浅川義範外８人：薬用天然物化学，廣川書店．p. 54.
5) El-Frealy, F.S. et al : *J. Org. Chem.*, **44**, 3952-3957 (1979).
6) Iida, T., K. Ichino, K. Ito : *Phytochemistry*, **21**, 2939-2941 (1982).
7) Iida, T., Y. Nora, K. Ito : *ibid.*, **22**, 211-213 (1981).
8) Abdallah, O. M. : *ibid*, **34**, 1185-1187 (1993).
9) Miyazawa, M., H. Kasahara, H. Kameok : *ibid.*, **31**, 3666-3668 (1992).
10) 藤田安二，菊池光子，藤田真一：薬学雑誌，**95**，235-237 (1975)：*ibid.*, **95**, 162-165 (1975).
11) Kamikado, T., Ching-Fun Chang, S. Murakosbi : *Agr. Biol. Chem.*, **39**, 833-836 (1975).
12) Iida, T., M. Nakano, K. Ito : *Phytochemistry*, **21**, 673-675 (1982).
13) Greger T. H. ; O. Hofer : *Tetradedron*, **36**, 3551-3558 (1980).
14) M. Miyazawa ; H. Kasahara and H. Kameoka : *Phytochemistry*, **34**, 1501-1507 (1993).
15) Graema, T., B. Russell : A. Peter, G. Fenemore : *ibid*, **12**, 1799-1803 (1973).
16) Atal, C.K. , K.L. Dhar, Andrew Pelter : *J. Chem. Soc.*(C), 2228-2230 (1967).
17) Lindsay H. Briggs, R.C. Cambie, R.A.F. Couch : *ibid.*(C), 3042-3045 (1968).
18) Kakisawa, H., Y.P. Chen, H.Y. Hsu : *Phytochemistry*, **11**, 2289-2293 (1972).
19) Miyazawa, M. , H. Kasahara, H. Kameoka : *ibid*, **32**, 1421-1424 (1993).
20) Badawi, M. M., Sukhdev S. Handa, A.Douglas, Geoffrey A. Cordell, Norman R. Farnsworth : *J. Pha. Sci.*, **72**, 1285-1287 (1983).
21) Kikuchi, T., S. Matsuda, S. Kadota, T. Tai : *Chem. Pharm. Bull.* **33**, 1444-1451 (1985).
22) Kato, U. J. et al : *Phytochemistry*, **25**, 279-280 (1986).
23) Chiba, M., S. Hisada, S. Nishibe, H. Thieme : *ibid*, **19**, 335-336 (1980).
24) Nishida, C., T. Mitsui : *Tetrahedron Letter*, **4**, 335-338 (1973).
25) K. Miki, K. Ito, T. Sasaya : *Mokuzai Gakkaishi*, **25**, 665-670 (1979).
26) Sasaya, T., T. Takehara, T. kobayashi : *ibid*, **26**, 759-764 (1980).
27) Ekman, R. : *Holzforschung*, **30**, 79-85 (1976).
28) Lee, H. J., N. Watanabe, T. Sasaya, S. Ozawa : *Mokuzai Gakkaishi*, **39**, 1409-1414 (1993).

Summary

The ethanol extract was obtained from the leaves of kitakobushi *Magnolia kobus* DC. var. *borealis* Sarg. and was successively fractionated by the use of column chromatography with *n*-hexane and dichloromethane as elution solvents. The crude materials obtained from the dichloromethane solubles were purified by silica gel column, high performance liquid with C_{18} column, thin layer and preparative thin layer chromatographies. Consequently, twelve compounds (Ⅰ-Ⅻ) were obtained. Structural elucidation of these compounds was determined by spectroscopic procedures. They were nine furofuranoid lignans (Ⅰ-Ⅸ) and three tetrahydrofuranoid lignans (Ⅹ-Ⅻ). The aryl groups of furofuranoid lignans (Ⅰ-Ⅸ) were substituted with guaiacyl, veratryl, syringyl, 3,4,5-trimethoxyphenyl and piperonyl groups at 2 and 6 positions on furofuran, 3,7-dioxabicyclo [3,3,0] octane

system. Furthermore, six compounds (I-VI) possessed two aryl groups in *equatorial/equatorial* form at 2 and 6 positions on furofuran system. On the other, two aryl groups of three compounds VII-IX revealed *axial/equatorial* form at the same position. These compounds were identified as kobusin(I), aschantin(II), eudesmin(III), magnolin(IV), yangambin(V), medioresinol(VI), fargesin(VII), phillygenin(VIII) and epimagnolin(IX) by the results of spectroscopic analyses.

Two (X and XI) of tetrahydrofuranoid lignans were novel compounds. The ultraviolet, infrared, ^{1}H-NMR and mass spectra of compound X named kobusinol A, indicated that methyl, guaiacyl and 3,4-dimethoxybenzyl alcohol groups were substituted at tetrahydrofuran system. A detailed correlation of proton-proton and proton-carbon on tetrahydrofuran ring for compound X was determined by ^{1}H-^{1}H COSY, HMBC, NOESY spectra. The C(2)-H, C(3)-Me and C(4)-C(α^4) bonds on the tetrahydrofuran system were assigned to the *cis*-relation. From these results, kobusinol A (X) was identified to be (+)-tetrahydro-α^4-(3,4-dimethoxyphenyl)-3-methyl-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-4-furanmethanol, and its configuration determined to be 2(S), 3(S), 4(S) and α^4(R).

Compound XI named kobusinol B, had two veratryl group and a carbinol group instead of methyl group in compound X. Furthermore, ^{1}H-NMR spectrum of acetylated compound XI showed that two alcoholic hydroxyl groups existed in its structure. The NOE spectrum of the acetate suggested that the relationship between H(7)-H(8) and H(8)-H(8') was *cis* and *trans* in the plane of tetrahydrofuran ring, respectively. The results of spectroscopic analyses revealed that compound XI was (+) tetrahydro-α^4,2-bis (3,4-dimethoxylphenyl)-3,4-furandimethanol. Furthermore, the configuration of compound XI was 2(S), 3(R), 4(S) and α^4(R).

The Compound XII was to be (+) tetrahydro-α^4,2-bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-3-methyl-4-furanmethanol from the spectroscopic data and its configuration agreed with those of compounds X. This compound was known as magnostellin A.

Furofuranoid lignans, sesamin, lirioresinol B dimethyl ether and epieudesmin in the leaves of *M. kobus* have not been found from the leaves of *M. kobus* DC. var. *borealis* Sarg., but aschantin(II), eudesmin(III), magnolin(IV), yangambin(V), medioresinol(VI), fargesin(VII) and epimagnolin(IX) were isolated from the latter leaves. On the other, the tetrahydrofuranoid kobusinol A, kobusinol B and magnostellin A have not been found from the leaves of *M. kobus* DC.