

木材の抽出成分 (第2報)

チヨウセンマツ心材の抽出成分

近 藤 民 雄⁽¹⁾

伊 藤 博 之⁽²⁾

三 好 智 三⁽³⁾

著者らは本研究の第1報⁽¹⁾において、ヒメコマツ心材の抽出成分、特にフェノール性物質について報告したが、本報にはヒメコマツと同様に五葉松 (Haploxylon) に属し、本州中部に分布するチヨウセンマツ (*Pinus koraiensis* S. et Z.) 心材のメタノール抽出成分について報告する。心材のメタノール抽出物をペーパー・クロマトグラフィによつて検索すると、Table 1 のように7種のフェノールと2種の糖の存

Table 1. Identification of the heartwood constituents of *Pinus koraiensis* S. et Z.

Substance	Rf	Color of spot		appreci- ability	Developing solvent & coloring reagent
		A	B		
Pinosylvin	0.05	dark red	—	++	LINDSTEDT's standard solvent.
Pinobanksin	0.14	red	brownish purple	+	
Chrysin	0.17	red	brownish purple	+++	A... diazotised benzidine
Pinocembrin	0.44	red	brownish purple	++	B... 1% aq. ferric chloride.
Cryptostrobin	0.48	orange	brownish purple	+	
Pinosylvin Me-ether	0.71	brick red	—	+++	
Dihydropinosylvin-Me-ether	0.80	brick red	—	+	
Arabinose	0.23	dark brown		+	nBuOH : AcOH : H ₂ O
Pinitol	0.15	dark brown		++	(4 : 1 : 5)
Pinitol	0.37	dark brown		++	Me ₂ CO : H ₂ O (95 : 5)

Table 2. The Constituents obtained from the heartwood (2.2 kg) of *Pinus koraiensis* S. et Z.

Substance	Yield (g)	Percent (based on wood)
Membrane substance		
Pinitol	0.7	0.032
Chrysin	7.7	0.33
Pinocembrin	0.16	0.007
Pinosylvin	0.18	0.008
Pinosylvin Me-ether	5.6	0.25
Neutral fraction	3.4	0.15
Petroleum ether sol.	56.6	2.57

(1) 林産化学部木材化学科木材化学研究室長・農学博士 (2)(3) 林産化学部木材化学科木材化学研究室

在が認められたが、このうち、Table 2 に示すように pinosylvin, pinosylvin monomethyl ether, chrysin, pinocembrin, pinitol の 5 種を結晶状に分離確認した。

実験の部

1. 抽出・分離

実験に供したチョウセンマツは前橋営林局草津営林署部内白根国有林産、樹令約 75 年の樹幹の心材部のみを細粉として使用した。

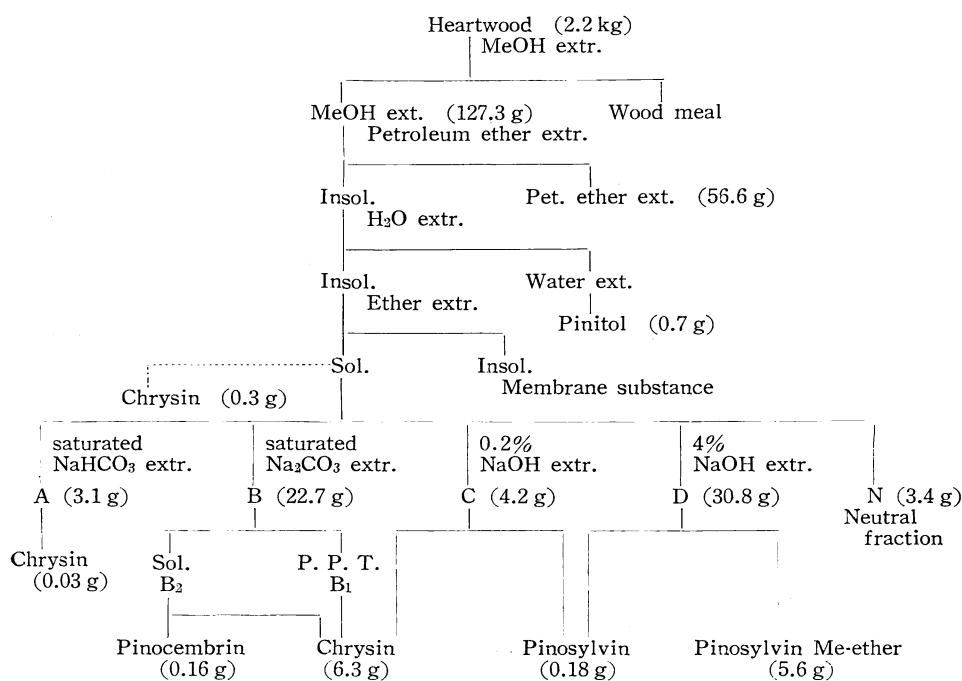


Fig. 1. Isolation of the heartwood components from *Pinus koraiensis* S. et Z.

抽出は前報同様 Fig. 1 に示すごとく処理した。すなわち、風乾試料のメタノール抽出物を石油エーテルで処理した後、不溶部を少量のメタノールにふたたび溶かし、これを 500 cc の温水 (60°C) 中に攪拌しつつ追加し一夜放置後、水溶部を傾斜して分かたす。この操作を 2 回繰り返す、可溶部は合して減圧下に水分を完全に駆逐すると、淡褐色の樹脂状物が少量残留するので、これを少量のアセトンでよく洗滌すれば、灰白色の結晶状物質が残る。エタノールから数回再結晶して無色針状晶 pinitol 0.7 g を得た。温水不溶部は真空デシケーター中でよく水分を去り、大量のエーテルで処理して不溶の membrane substance を除き、エーテル可溶部を 300 cc に濃縮後、析出してくる黄色結晶を集め、氷醋酸から再結晶し、ついで真空昇華 (170~200°C, 3 mm Hg) を行い、純 chrysin 0.3 g を得た。chrysin を濾取したエーテル溶液は、飽和重曹液 100 cc で 3 回、飽和炭酸ソーダ液 150 cc で 5 回、さらにエーテル 100 cc を加えて稀釈し、0.2% 苛性ソーダ液 100 cc で 4 回、4% 苛性ソーダ 80 cc で 5 回順次振り出し、A, B, C, D の各フラクションに分別し、最後にエーテル溶液を数回水洗して、これを N とした。前報同様 B は静置すると濃黒褐色の粘稠な樹脂状部分 B₁ と紅褐色透明液 B₂ に分れた。各フラクションは 3% 硫酸で

弱酸性とし、析出したピッチ状物質をエーテルで抽出し、水洗後無水芒硝で乾燥した。Aの重曹可溶部をペーパー・クロマトグラフィで検索すると、chrysinの他に2~3のフェノールが弱く検出されたが、エーテル溜去後残留する暗褐色樹脂をメタノールで処理して、粗 chrysin 0.03 g を得たのみで、他は各種溶剤で処理したが分離できなかった。B₁はエーテル溜去液数日放置すると、淡黄色の結晶性粉末を少量析出したのでこれを集め、氷醋酸から再結晶して粗 chrysin 0.9 g を得た。残渣はその半量をエーテルに溶かし、繰り返し活性アルミナのカラムを通して可及的に脱色し粗 chrysin 0.4 g を得た。残り半量は1度ピリジンと無水醋酸でアセチル化した後、カラムクロマトを通して微量の無色針状晶 chrysin acetate 0.02 g を得たにすぎない。非結晶部を真空蒸溜 (3 mm Hg) して、200~260°C で溜出した黄色樹脂をふたたび真空昇華して chrysin 0.5 g を得た。このフラクションには pinobanksin の存在がペーパー・クロマトグラフィから予測されたが chrysin を得たにとどまつた。B₂はエーテル溜去後、少量のメタノールに溶かし数日放置すると粗 chrysin 3.9 g を析出するので、これを濾取した後メタノールを溜去し、残渣を 30cc のエーテルに溶かし、活性アルミナを3回通して脱色し放置すると、暫時の後、淡黄色針状結晶が析出されたので、これを 50% 醋酸から数回再結晶して無色針状晶 pinocembrin 0.16 g が得られた。つぎに C はエーテル溜去後、析出した粗 chrysin 0.6 g をベンゼンで処理して除き、残渣のエーテル溶液を数回活性アルミナを通して微量の無色鱗片状晶を得、これを少量のベンゼンから数回再結晶して pinosylvin 0.12 g を得た。最後の D はエーテル溜去後、数日放置すると多量の大型無色立方状晶を析出したので、これを少量のベンゼンで処理して非結晶部を除き、数回ベンゼンから再結晶した後、活性アルミナを通して脱色し、最後にキシレンから再結晶して無色立方状晶 pinosylvin monomethyl ether 4.3 g を得た。ベンゼンで除いた非結晶部も数日放置するとふたたび結晶を析出するので、同様処理して結晶を集め、熱ベンゼンから再結晶すると直ちに微量の無色小片状晶を析出したので、速やかに濾取し、ベンゼンからふたたび再結晶して pinosylvin 0.06 g を得た。pinosylvin を濾取した母液は一夜放置して pinosylvin monomethyl ether 1.3 g を得た。

2. 性状および確認

(1) Pinitol

本物質は mp. 184.5~186°C の甘味ある無色結晶で、溶解性および呈色反応は前報同様である。BALLOU and ANDERSON 法で展開すれば、 R_F 0.36~0.38 を示し、文献²⁾によく一致する。ヒメコマツより得た既知 pinitol と混融して融点降下を示さない。したがって、本品は pinitol、すなわち d-inositol monomethyl ether であることを確認した。

(2) Chrysin

本物質は mp. 277~278°C (decomp.) の黄色小片状晶で溶解性および呈色反応は前報同様で、LINDSTEDT の standard solvent³⁾ で展開すれば、 R_F 0.17 を示す。無水醋酸とピリジンでアセチル化すれば、mp. 194~195°C の無色針状晶が得られ、ヒメコマツ心材から得た既知 chrysin の diacetyl 誘導体と混融しても融点降下を示さない。

(3) Pinocembrin

本物質は mp. 192~193°C の無色針状晶で、メタノール、エタノール、ベンゼン、エーテル、アセトン等に可溶、50% 醋酸から再結できる。高度の真空で昇華性を有し、120~150°C、3 mm Hg で処理すると、一部がラセミ化して融点が 195~197°C に上昇する。mp. 192~193°C のものは $[\alpha]_D^{13} = -55.1$

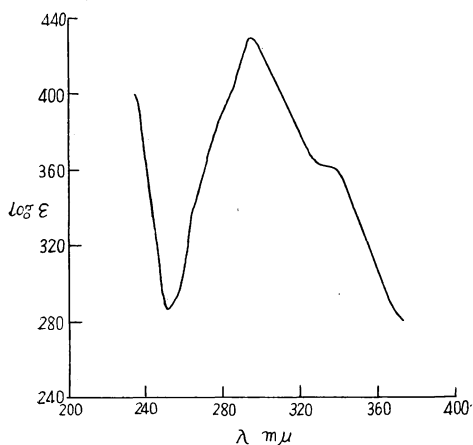


Fig. 2. U. V. Light absorption of pinocembrin.

toxychalcone mp. 117~118°C が得られ、H. ERDMAN⁵⁾のそれに全く一致する。Calcd. for $C_{15}H_{10}O_4$ ($COCH_3$)₃: C 60.0; H 4.7. Found: C 60.2; H 4.5. したがって、本品は pinocembrin, すなわち 5, 7-dihydroxyflavanone であることを確認した。

(4) Pinosylvin

本物質は mp. 154.5~155.5°C の無色鱗片状晶でメタノール, エタノール, アセトン, エーテル, 熱ベンゼン等に易溶, 石油エーテル, リグロインに不溶である。冷濃硫酸に黄色に溶解するが加熱により赤色の強いハロクロミを呈する。濃硝酸と熱すると橙赤色を呈するが, 塩化第二鉄液では呈色しない。diazotised benzidine では暗赤色を呈する。R_F は 0.05 を示し文献³⁾に全く一致する。アカマツ心材より得た既知 pinosylvin と混融して融点降下を示さない。Calcd. for $C_{14}H_{12}O_2$: C 79.3; H 5.6. Found: C 79.4; H 5.7. 無水醋酸とピリジンでアセチル化すると無色板状晶 diacetyl 誘導体 mp. 99~100°C が得られ, 文献⁶⁾に一致する。Cald. for $C_{14}H_{10}O_2$ (CH_3CO)₂: C 72.9; H 4.8. Found: C 72.9; H 5.0. したがって、本品は pinosylvin, すなわち 3, 5-dihydroxystilbene にはかならない。

(5) Pinosylvin monomethyl ether

本物質は mp. 120~121°C の無色立方状晶で, 有機溶媒に対する溶解性はほとんど pinosylvin 同様であるが, やや難溶である。呈色反応は前報同様で, ヒメコマツ心材より得た既知標本と混融して融点降下を認めない。

本研究遂行にあたり, 種々御指導, 御援助を賜わつた安倍林産化学部長, 試料の採集に特別の御配慮をいただいた経済審議庁石井佐吉技官, 草津営林署山浦信英技官, 試料の同定をして下さつた造林部林弥栄技官に深謝する。

(C=0.82, メタノール)。メタノール溶液はマグネシウムと塩酸で還元すれば黄色を呈するが, 亜鉛と塩酸では呈色しない。塩化第二鉄液では紫褐色を呈する。濃硫酸に黄色にとけ熱硝酸には重色を呈し, diazotised benzidine で赤色となる。紫外吸収スペクトルは Fig. 2 に示すように, λ_{max} 293 m μ , λ_{min} 251 m μ で文献⁴⁾の 292 m μ , 251 m μ によく一致する。standard solvent により R_F は 0.43~0.44 を示し文献³⁾に全く一致する。Calcd. for $C_{15}H_{12}O_4$: C 70.3; H 4.7. Found: C 70.1; H 4.6. 無水醋酸と醋酸ソーダで加熱下にアセチル化すると, フラバノンの通性としてカルボンに開環し, 2, 4, 6-triace-

文 献

- 1) 近藤, 伊藤: 林業試験場研究報告, 第 78 号, 昭 30. (1955)
- 2) BALLOU, C. E. and ANDERSON, A. B.: J. Am. Chem. Soc., 75, 648. (1953)
- 3) LINDSTEDT, G.: Acta Chem. Scand., 4, 448. (1950)
- 4) ERDTMAN, H.: Svensk Kem. Tidskr., 56, 2. (1944)
- 5) ERDTMAN, H.: ibid., 56, 26. (1944)
- 6) ERDTMAN, H.: Ann., 539, 116. (1939)

Tamio KONDO, Hiroyuki ITO, and Tomozo MIYOSHI: Wood Extractives
(Part 2). On the heartwood of *Pinus koraiensis* S. et Z.

Résumé

The heartwood constituents from *Pinus koraiensis* S. et Z. have been investigated. Pinitol, chrysin, pinocembrin, pinosylvin, and pinosylvin monomethylether were isolated and identified.