

サワラ心材の抽出成分

主として Sawaranin の構造について

今 村 博 之⁽¹⁾

目 次

緒 論	2
1. 木材抽出成分と本研究の目的	4
1.1. 木材抽出成分	4
1.2. サワラについての従来の研究と本研究の目的	9
2. サワラ心材の抽出成分	10
2.1. 抽出・分離	10
2.2. 蠟状物質	12
2.3. シュウ酸水素カリウム	13
2.4. <i>l</i> -アラビノース	14
2.5. Sawaranin	14
2.6. トロポノイドの検索	15
2.7. 摘要および考察	16
3. サワラ心材の遊離糖類	16
3.1. 抽出操作	17
3.2. ペーパー・クロマトグラフィ	17
3.3. 摘要および考察	18
4. Sawaranin の性状および分子式	18
4.1. Sawaranin の性状	18
4.2. Sawaranin の分子式	19
4.3. 紫外線および赤外線吸収スペクトル	20
4.4. 摘要および考察	21
5. Sawaranin の誘導体	22
5.1. アセチル誘導体	22
5.2. ベンゾイル誘導体	23
5.3. メチル誘導体	23
5.4. イソプロピリデン誘導体	24
5.5. 摘要および考察	27
6. Methylsawaranin の過マンガン酸カリ酸化	27
6.1. Monomethylsawaranin の過マンガン酸カリ酸化	28
6.2. Oily methylsawaranin の過マンガン酸カリ酸化	29
6.3. 摘要および考察	29
7. Sawaranin および monomethylsawaranin のアルカリ熔融	30
7.1. Sawaranin のアルカリ熔融	30

(1) 林産化学部林産製造科特殊林産研究室員・農学博士

7.2. Phloretic acid の合成	31
7.3. Monomethylsawaranin のアルカリ熔融	32
7.4. β -Anisylpropionic acid の合成	34
7.5. <i>dl</i> -Anisylsuccinic acid の合成	35
7.6. 摘要および考察	37
8. Monomethylsawaranin の過ヨウ素酸酸化	38
8.1. 過ヨウ素酸消費量	38
8.2. Formaldehyde の同定および定量	38
8.3. Monomethylnorsawaranonic acid	39
8.4. Monomethylnorsawaranonic acid のアルカリ熔融	42
8.5. Ethyl monomethylnorsawaranonate の水素化アルミニウムリチウム還元	43
8.6. Monomethylnorsawaranotriol の過ヨウ素酸酸化	44
8.7. Monomethyldinorsawaranol の過マンガン酸カリ酸化	46
8.8. <i>d</i> -Anisylsuccinic acid のラセミ化	47
8.9. 摘要および考察	48
9. <i>iso</i> Propylidene-sawaranin の水素化アルミニウムリチウム還元	51
9.1. <i>iso</i> Propylidene-sawaranin の水素化アルミニウムリチウム還元	51
9.2. Monomethyl- <i>isopropylidene</i> -sawaranin の水素化アルミニウムリチウム還元	52
9.3. 摘要および考察	54
10. Sawaranin の構造	57
総 括	64
文 献	66
Résumé	70

緒 論

木材抽出成分に関する化学的研究は、有色材、芳香材、生薬材およびタンニン、ゴム等を供給するいわゆる特用樹種に対しては、前世紀後半より行なわれてきたが、近年、多数の木材が対象として取りあげられるようになり、抽出成分と植物分類学との関連¹⁾、その抗生作用²⁾ならびに材質に及ぼす影響³⁾などが漸次明らかにされてきた。著者は先に木材利用上、ある種の障害をひきおこす材、すなわち塗装障害をおこすヤマザクラ材⁴⁾、および亜硫酸塩蒸解に際して阻害作用を示すカラマツ⁵⁾、ヒメコマツ⁶⁾、チヨウセンマツ⁷⁾、ハイマツ⁸⁾などの心材成分を検討し、その原因物質として数種のフラボノイドおよびステルベン誘導体を分離確認した。

本論文において、著者はサワラ心材の抽出成分を検索し、植物分類学上、同属に位置するヒノキ材に比較して耐朽力が弱く、反面、水湿に強いといわれる材質との関連を解明し、あわせて分類学に寄与する知見の取得を試みた。

サワラ (*Chamaecyparis pisifera* S. et Z.) はヒノキ科 (Cupressaceae)、ヒノキ属に分類される日本特産の喬木で、古来、木曾五木の一つとして、おもに木曾地方において撫育蓄積されてきた⁹⁾。心材は橙黄色～帯褐黄色、辺材は黄白色を呈し、ヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* S. et Z.) 材より軽軟脆弱であるため、建築用材、土木用材としては劣るが、きわめて通直に割裂し水湿に強いいため、おもに、あまり強度を必要としない器具材、箱材として用いられ、特に屋根材、風呂桶、飯びつ、曲物などに珍重されている。

ヒノキ材の抽出成分は、古くから詳細に研究され、モノテルペン、セスキテルペン、ジテルペンおよび

リグナンに属する相当数の物質が分離報告されているが^{10)~16)}, サワラ材はヒノキ材のような卓越した耐朽性および芳香性がないため, 研究者の関心をひかず, わずかに灰分¹⁷⁾, セルロース, マンナン, ガラクトン含有量¹⁸⁾の分析結果のほか, 松南¹⁹⁾, 中塚²⁰⁾, H. ERDTMAN²¹⁾などの精油成分検索によつて, *d*-cadinene, α -cadinol, δ -cadinol, χ -cadinol の存在が報告されているにすぎない。精油以外の抽出成分に関する研究はないが, 葉の成分については, 精油²²⁾, フラボノイド²³⁾, 葉蠟成分²⁴⁾の報告がみられる。

著者はサワラ心材のメタノール抽出を行ない, その石油エーテル可溶部から estolide と推定される蠟状物質を, また水溶部からシユウ酸水素カリウム, *l*-アラビノースを結晶状に分離同定するとともに, 1 新フェノール性物質を単離し, sawaranin と命名し, その化学的研究を行ない, 構造を推定した。その結果 sawaranin が特異な C-glucosyl 化合物²⁵⁾に属し, サワラ材の指標成分としての有用性を認めた。またペーパー・クロマトグラフィにより, 上記物質以外に, キシロース, ガラクトース, グルコースの存在およびトロポロン化合物の欠除を明らかにした。

ヒノキ材の特有成分 hinokinin, hinokiol, hinokione, hinokiic acid などはサワラ材から検出されず, わが国の *Chamaecyparis* 2 種におけるこの成分対比は, 材質の相違と関連して興味深い。耐朽性の強弱は, 組織構造その他の因子の総合的見地から規定されるべきものであるが, タイワンヒノキ(*Ch. taiwanensis*), yellow cedar (*Ch. nootkatensis*), southern white cedar (*Ch. thyoides*) などに存在し, 強力な抗生作用をもつ carvacrol 類, あるいはトロポノイドの欠除は, サワラ材の腐朽しやすさに, また estolide 型蠟状物質の存在は耐湿性に, それぞれ関連するものと考えられる。

現在までに明らかにされたヒノキ属心材の抽出成分を示すと, 第1表のようになり, 主として検討されたテルペノイドが多いけれども, 種によつて独自の物質を含み, マツ属(*Pinus*), カラマツ属(*Larix*), サクラ属(*Prunus*) のような属間の統一性はみられない。

Table 1. Heartwood constituents of *Chamaecyparis*.

Constituents	α -thujaplicin	β -thujaplicin	γ -thujaplicin	hydroxy- β -thujaplicin	nootkatin	chamic acid	chaminic acid	(+)-myrtenol	(+)-dihydromyrtanol	citronellic acid	<i>p</i> -cresol	chamenol	carvacrol	carvacrol methyl ether	cadinene	thujopsene	cuparene	nootkatene	cadinol	cedrol	widdrol	widdric acid	cuparenic acid	hinokiic acid	hinokiol	hinokione	hinokinin	sawaranin	<i>l</i> -arabinose	
<i>Chamaecyparis</i>																														
<i>obtusa</i>	—	—	—	—	—																				+	+	+	+		
<i>pisifera</i>	—	—	—	—	—										+				+										+	+
<i>taiwanensis</i>	+	+		+				+	+	+	+	+	+											+						
<i>formosensis</i>	—	+	—	—	—																									
<i>nootkatensis</i>						+	+	+					+	+				+												
<i>thyoides</i>	+	+	+											+		+	+				+	+	+	+	+					
<i>lawsoniana</i>	—	+	—	—	—														+										+	

本研究遂行にあたり懇切なご指導とご鞭撻をたまわつた九州大学教授近藤民雄博士, 草稿を閲覧していただいた九州大学教授大島康義博士, 多大なご高配とご支援をたまわつた本場林産化学部長田窪健次郎博

士、特殊林産研究室長本田収技官、種々有益な示唆をあたえられた生理研究室長長谷川正男博士、実験の一部を手伝っていただいた基太村洋子、須田元茂（元技官）、元素分析をしていただいた田中亘江、桜井孝一、赤外線吸収スペクトルの測定をおねがいをした加藤昭四郎、原稿のとりまとめに協力して下さった佐藤宏の諸技官に、ふかく謝意を表する。

1. 木材抽出成分と本研究の目的

1.1. 木材抽出成分

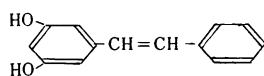
古来、木材は構築材料および燃料のための貴重な天然資源であつた。木材は主として、セルロース、ヘミセルロース、リグニンの3高分子物質から構成されているが、近年、化学工業の発展とともに、素材としての利用以外に、パルプおよび木材糖化工業原料として需要がたかまつてきた。この経済的価値の増大は、必然的に木材の化学的研究を強く促進し、その主流は木材多糖類の研究であつた。これに付随して、他の主要成分リグニンの化学的研究も活発に行なわれるようになった。また木材化学の一領域として、ある種の樹木から得られる物質、たとえばゴム、オレオレジンなどは相当古くから研究対象となり、天然物有機化学の一分野を占めている。さらに木材はこれらリグニン、多糖類以外に、特殊な物質を細胞腔、細胞膜および中間膜に含有しているが、その大部分は中性溶剤によつて溶離されるので、抽出成分（extractive）と呼ばれている。上記の主要成分が樹種によつて質的ならびに量的に大きな差異は認められがたいにくらべて、抽出成分はきわめて変異に富んでいるため、特殊成分（special component）といわれる場合がある。また例外的に25%以上を含有するものもあるが^{26)~27)}、含有量が一般に少なく、2~3%であるため、微量成分（minor component）とも呼ばれる。

抽出成分は樹体内の分布が一様でなく、水平あるいは垂直方向の差異により、その含有量が異なっているが、一般に辺材より心材部に多く、心材形成機構と関連して考察されている²⁸⁾。またその種類はきわめて多く、炭化水素²⁹⁾、脂肪酸³⁰⁾、テルペノイド³¹⁾、ステロイド³²⁾³³⁾、トロポノイド^{34)~36)}、フラボノイド^{4)~5)30)37)~40)}、クマリン類^{41)~43)}、ステイルベン類^{6)~8)37)44)45)}、リグナン^{12)46)~48)}、キノン類^{49)~51)}、遊離糖類⁵²⁾、アミノ酸⁵³⁾⁵⁴⁾、アルカロイド⁵⁵⁾⁵⁶⁾など、多種多様の化合物がみいだされ、ほとんど有機化学の全領域にわたっているといつても過言ではない。

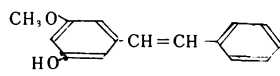
ある種の抽出成分は、古くから一般に使用されてきた。たとえば quebracho wood (*Schinopsis* sp.)⁵⁷⁾、catechu wood (*Acacia Catechu*)⁵⁸⁾などのタンニンおよびクス (*Cinnamomum Camphora*)、ニツケイ (*Cinnamomum Loureirii*)、santal wood (*Santalum album*)⁵⁹⁾、ユーカリ (*Eucalyptus* sp.)⁶⁰⁾などの芳香成分は、鞣皮剤、医薬、香料その他に賞用されている。またある種の木材は染色に供され、なかでも、log-wood (*Haematoxylon campechianum*)、old fustic (*Chlorophora tinctoria*) は合成染料に伍して用いられている。これらの木材は、その顕著な特性のため、抽出成分の研究を促し、早くから化学者によつて検討され、化学構造が明らかにされたものが多い⁶¹⁾⁶²⁾。

他方、自然界には著しい特性のない木材が大部分であるが、これらの抽出成分は化学的な研究対象とならず、長い間放置されたままであつたが、1940年以降、化学者の関心をひくようになった。この木材化学における新しい動向は、スウェーデンの H. ERDTMAN 一派によつて開始された。H. ERDTMAN は欧州に広く分布し、亜硫酸塩蒸解に際して、顕著な阻害作用を示すオウシユウアカマツ (*Pinus sylvestris*) 心材の抽出成分を検討し、その原因物質である pinosylvin および pinosylvin monomethyl ether を結晶状に取

得し⁶³⁾⁶⁴⁾, これらがまた材の耐朽性に大きく影響していることを見いだした⁶⁵⁾⁶⁶⁾。その後, かれらは温帯



pinosylvin



pinosylvin monomethyl ether

に広く分布し, パルプ工業の主要原料である針葉樹を系統的に研究し, 抽出成分と植物分類学との関係の体系化に努力している¹⁾。

また一方, 英国の F. E. KING らは1950年以降, 主として熱帯産広葉樹の抽出成分を検索し, 多種の新化合物を分離し, 化学構造の決定を行なっている⁶⁷⁾⁶⁸⁾。

わが国においても, パルプ資源の枯渇および木材の高度利用開発にともない, 種々の見地から, 国内産ならびに輸入材の抽出成分の研究が, 近藤⁶⁹⁾, 長谷川⁷⁰⁾, 中塚⁷¹⁾などにより行なわれてきた。

抽出成分は属 (genus), 種 (species) に固有の物質を含むことが多く, 木材の識別に利用され, 植物分類学と密接な関係をもっている⁷²⁾。分類学は形態学ならびに系統発生学にもとづいて, 体系づけられているが, 系統発生に関連して植物成分から考察する chemical taxonomy の概念は, 相当古くから存在していた。H. ERDTMAN およびその協力者達は, 多数の針葉樹材の抽出成分を検討し, 分類学的な考察を加えている¹⁾。たとえば, 分類学上マツ属 (*Pinus*) は約90種を含み, 2つの亜属 *Diploxylon* および *Haploxylon* に分けられている。抽出成分として, マツ属心材はすべて, pinosylvin およびその誘導体を含有し, これらは他属の植物からは検出されない。したがってマツ属の指標成分とみなすことができる。さらに, このスティルベン誘導体以外に, 数種のフラボノイドを含有しているが, これらの種類により2つの亜属は明確に区分される⁷³⁾。

このように植物成分が, 分類上の tracer として検討された例は, H. ERDTMAN らの針葉樹心材成分の他に, サクラ属 (*Prunus*) 材のフラボノイド⁴⁰⁾, 松柏科 (*Coniferae*) 葉蠟⁷⁴⁾, および樹葉フラボノイド⁷⁵⁾, トネリコ属 (*Fraxinus*) 樹皮のクマリン類⁷⁶⁾, *Pterocarpus* 材のフラボノイドおよびスティルベン類⁷⁷⁾⁷⁸⁾, イヌコウジュ属 (*Orthodon*) の精油⁷⁹⁾などがあげられる。

H. ERDTMAN, 中塚らの業績を中心として, ヒノキ科植物の抽出成分を展望すると, 本科 *Cupressaceae* に属する樹木は, 両半球に分布し, 10数個の小さい, あるいはモノタイプの属に分類されている。これら大部分の木材は, 顕著な耐朽性ならびに芳香を有し, このため相当古くから抽出成分に関する研究が行なわれ, 主としてテルペン類が検索されている。その結果, 約50種の物質が分離されているが^{1)21)35)71)80)~80)}, これらをフェノール類 (フェノールエーテル, キノンを含む), トロポノイド, その他に分けて総括すると, 第1-1~1-3表のようになる。主として耐朽性に関係すると思われるフェノール類の分布をみると, 他の針葉樹にはみられない *carvacrol* 類が多数の属に存在し^{1)21)82)~84)88)89)}, *Cupressus* においては, トロポノイドとともに, 同属の共通成分である。また *Juniperus*, *Tetraclinis*, *Heyderia* などに thymoquinone およびその誘導体が存在し, 属間の密接な関連性を示唆する¹⁾⁸³⁾⁸⁹⁾。ヒノキ材からはリグナンの1種 *hinokinin*^{11)~14)} および *hinokiol*¹⁵⁾⁸⁶⁾, *hinokione*¹⁵⁾⁸⁶⁾ が特有成分として分離されたが, 後者の *diterpene phenol* は, 最近 *Tetraclinis articulata* 心材からも見いだされその立体構造も推定された⁸⁶⁾。 *Juniperus communis* 心材から *ferruginol*, *sugiol* などが分離されたが⁹¹⁾⁹²⁾, これらは他のヒノキ科植物に存在せず, *Podocarpus*⁹³⁾⁹⁴⁾, *Dacrydium* (*Podocarpaceae*)⁹⁵⁾, *Cryptomeria* (*Taxodiaceae*)³³⁾⁹⁶⁾ から見いだされている。

Table 1-1. Phenolic constituents of Cupressaceae heartwoods.

constituents genera and species													
	<i>p</i> -cresol	chamenol	carvacrol	carvacrol methyl ether	hydrothymoquinone	hydrothymoquinone methyl ether	thymoquinone	hydroxythymoquinone	libocedrol	hinokiol	hinokione	ferruginol	sugiol
<i>Chamaecyparis</i>													
<i>obtusa</i>										+	+		+
<i>taiwanensis</i>	+	+	+										
<i>nootkatensis</i>			+	+									
<i>thyoides</i>				+									
<i>Cupressus</i>													
<i>bakeri</i>			+										
<i>macnabiana</i>			+										
<i>macrocarpa</i>			+	+									
<i>sempervirens</i>			+	+									
<i>torulosa</i>			+										
<i>Juniperus</i>													
<i>chinensis</i>			+		+		+						
<i>cedrus</i>			+				+						
<i>communis</i>												+	+
<i>phoenicea</i>			+										
<i>thurifera</i>			+										
<i>Tetraclinis</i>													
<i>articulata</i>			+		+		+			+	+		
<i>Heyderia</i>													
<i>decurrens</i>			+		+	+	+		+				
<i>Austrocedrus</i>													
<i>chilensis</i>			+										+
<i>Thujopsis</i>													
<i>dolabrata</i>			+										
<i>Biota</i>													
<i>orientalis</i>													+

次にトロポノイドは、ヒノキ科に特有の成分であつて、特異な構造および強力な抗生作用をもつ最も興味深い物質であり、現在9属にその存在が知られているが、ヒノキ属においては、5種に見いだされ^{84)87)~89)}耐朽性の原因物質とみなされている。

これら以外のテルペン成分は, Cupressales の typical compound, cedrol が多数の属に存在するほか, *Callitris* における guaial¹⁰⁰⁾ および, *Widdringtonia*¹⁰¹⁾, *Juniperus*⁹⁰⁾ の thujopsene, cuparene などの terpene pattern は, 分類上の重要な因子と考えられる。これに反して, *Chamaecyparis* は全種にわたる詳細な成分検索が不完全であるけれども, 植物学的にきわめて homogeneous であるにもかかわらず, その terpene pattern は, 第 1-3 表に示すように heterogeneous で, さらに精密な研究が要求される。

木材の耐朽性は組織構造, 比重その他, 種々の因子の総合的見地から規定されるべきものであるが, 抽出成分が大きな役割をもつことは, 古くから経験的に知られ, 精油, 樹脂, タンニンなどの含有量の大きいものは, 腐朽し難いとされていた。その後, 抽出成分の研究が活発となり, 殺菌性, 殺虫性などの抗生作用をもつ成分が分離されて以来, 抽出成分が再認識され, 耐朽性の原因物質の検索も盛んとなった¹⁰²⁾。顕著な抗生作用が明らかにされた抽出成分としては, 前記ヒノキ科における carvacrol 類およびトロポノイドのほか, マツ属 (*Pinus*) の pinosylvin 類⁸⁵⁾⁸⁶⁾, カラマツ (*Larix*)¹⁰³⁾ および Douglas fir (*Pseudotsuga taxifolia*)¹⁰⁴⁾ の *d*-distylin, ケヤキ (*Zelkova serrata*) の keyakinin, keyak-inol¹⁰⁵⁾, ヤマグワ (*Morus bombycis*) の oxyresveratrol¹³⁷⁾ など, 相当数が数えられる。また反面, 木材抽出成分は, 木材を蒸解してパルプ化する際, しばしば阻害作用を呈する。たとえば, マツ類を原木として亜硫酸パルプを製造する際, 原木中の樹脂酸, 脂肪酸および不鹼化物のため, いわゆる樹脂障害をおこす¹⁰⁶⁾。またマツ属心材の pinosylvin, カラマツ心材の *d*-distylin などのフェノールは,

Table 1-2. Tropolones of Cupressaceae.

tropolones genera and species	α -thujaplicin	β -thujaplicin	γ -thujaplicin	hydroxy- α -thujaplicin	hydroxy- β -thujaplicin	β -dolabrin	nootkatin	pygmaein
<i>Chamaecyparis</i>								
<i>formosensis</i>		+						
<i>lawsoniana</i>		+						
<i>nootkatensis</i>							+	
<i>taiwanensis</i>	+	+			+			
<i>thyoides</i>	+	+	+					
<i>Cupressus</i>								
<i>abramsiana</i>		+		+		+	+	
<i>arizonica</i>		+	+		+		+	
<i>bakeri</i>							+	
<i>macnabiana</i>	+	+	+				+	
<i>macrocarpa</i>	+	+					+	
<i>goeniana</i>		+		+		+	+	+
<i>sargentii</i>		+			+	+	+	
<i>sempervirens</i>		+					+	
<i>pygmaea</i>		+		+		+	+	+
<i>torulosa</i>	+	+			+		+	
<i>Juniperus</i>								
<i>cedrus</i>		+					+	
<i>chinensis</i>		+	+				+	
<i>communis</i>		+					+	+
<i>depeana</i>		+				+	+	
<i>monosperma</i>		+				+	+	+
<i>osteosperma</i>		+					+	
<i>phoenicea</i>		+					+	
<i>thurifera</i>		+					+	
<i>Thuja</i>								
<i>occidentalis</i>	+	+						
<i>plicata</i>	+	+	+		+	+		
<i>standishii</i>		+						
<i>Thujopsis</i>								
<i>dolabrata</i>	+	+				+		
<i>Biota</i>								
<i>orientalis</i>	+	+	+					
<i>Heyderia</i>								
<i>decurrens</i>		+	+					
<i>formosana</i>		+						
<i>Austrocedrus</i>								
<i>chilensis</i>		+						
<i>Papuacedrus</i>								
<i>torricellensis</i>		+						

Table 1-3. Terpenoids of Cupressaceae (exclusive phenol & tropolone).

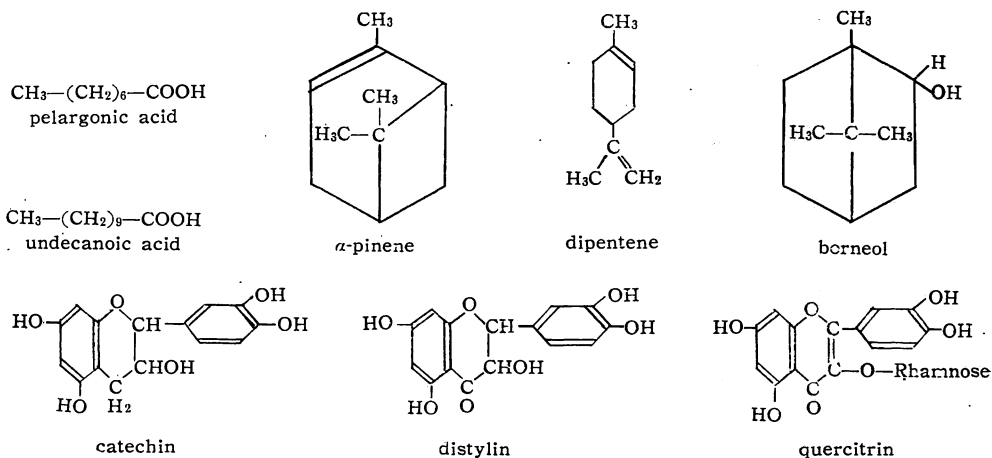
terpenoids genera and species	citronell ic acid	dehydrogeranic acid	thujic acid	shonan ic acid	chamic acid	chaminic acid	myrtenol	dihydromyrt enol	cadinenes	eudesmenes	cedrene	thujopsene	cuparene	nootkatene	cadinols	eudesmols	cedrol	widdrol	guaïol	occidentarol	occidol	hinokiic acid	widdric acid	cuparenic acid	manool
<i>Chamaecyparis</i>																									
<i>obtusa</i>																						+			
<i>pisifera</i>								+							+										
<i>formosensis</i>							+	+																	
<i>lawsoniana</i>															+										
<i>taiwanensis</i>	+																					+			
<i>thyoides</i>											+	+	+				+	+				+	+	+	
<i>nootkatensis</i>				+	+									+											
<i>Cupressus</i>																									
<i>sempervirens</i>											+						+							+	
<i>torulosa</i>																								+	
<i>Juniperus</i>																									
<i>cedrus</i>												+	+		+		+	+							
<i>chinensis</i>											+	+	+				+	+				+	+		
<i>excelsa</i>																									
<i>mexicana</i>											+						+								
<i>occidentalis</i>																	+								
<i>oxycedrus</i>								+							+										
<i>phoenicea</i>												+	+				+	+				+			
<i>procera</i>											+						+								
<i>thurifera</i>											+	+	+				+					+			
<i>virginiana</i>											+	+	+				+	+							
<i>Thuja</i>																									
<i>occidentalis</i>			+																	+	+				
<i>plicata</i>			+																						
<i>Thujopsis</i>												+													
<i>dolabrata</i>	+																								
<i>Biota</i>																									
<i>orientalis</i>			+									+	+				+								
<i>Heyderia</i>																									
<i>formosana</i>			+	+	+																				
<i>Callitris</i>																									
<i>calcarata</i>	+																			+					
<i>glauca</i>	+	+																		+					
<i>intratropica</i>	+																			+					
<i>macrocarpa</i>	+																			+					
<i>morrisonii</i>																				+					
<i>preissii</i>																				+					
<i>propinqua</i>																				+					
<i>rhomboidalis</i>																				+					
<i>roei</i>																		+							
<i>verrucosa</i>																				+					
<i>Neocallitropsis</i>																									
<i>araucarioides</i>	+									+						+									
<i>Widdringtonia</i>																									
<i>cupressoides</i>																+						+	+		
<i>dracomontana</i>												+	+			+	+	+				+	+	+	
<i>juniperoides</i>												+	+			+	+	+				+	+	+	
<i>schwarzii</i>												+	+			+	+	+				+	+	+	
<i>whytei</i>												+	+			+	+	+				+	+	+	

亜硫酸塩蒸解に際して、リグニンならびに、その分解物と結合して、スルホン化および蒸解液中への溶出を妨害することが知られている¹⁰⁷⁾¹⁰⁸⁾。トロポノイドを含有するヒノキ科樹種は、きわめて耐朽性の強い材をあたえる反面、金属錯塩を容易に形成するため、蒸解装置の金属面を侵蝕する⁶⁷⁾。このほか金属塩形成による障害として、ノグルミ (*Platycarya strobilacea*)、オニグルミ (*Juglans Sieboldiana*) など、gallic acid を含有する木材は、製材に際して鉄製の切削機に接する面が、生成した鉄錯塩のため藍黒色に着色して、製品に悪影響をあたえる¹⁰⁹⁾¹¹⁰⁾。この種の抽出成分による障害およびその解明は、今後の研究にまつところが多い。さらに最近、木材の物理的性質と抽出成分との関係が検討され、特に木材の吸湿性、弾性、可塑性、接着性などに大きく影響することが明らかにされてきた⁸⁾¹¹¹⁾。

1.2. サワラについての従来の研究と本研究の目的

サワラは、わが国特産の主要樹木であるにかかわらず、その材が同属のヒノキ、その他にくらべて、強度、耐朽力および香気などが低いため、化学者の関心をひかず、したがってその化学的研究は少ない。すなわち灰分¹⁷⁾、多糖類含有量¹⁸⁾などの分析結果のほか、精油成分の検索が報告されているにすぎない。松南・磯¹⁹⁾は本材の水蒸気蒸留によつて得たテルペン区分を検討し、*d*-cadinene の存在を確認した。その後、中塚・広瀬²⁰⁾によつて追試され、*d*-cadinene の他に、*l*-cadinol が検出された。H. ERDTMAN, H. VORBRÜGGEN²¹⁾は精密分留によつて得た cadinol を、さらにアルミナ・カラムにかけて、 α -cadinol 40%, δ -cadinol 5~10%, κ -cadinol 40%に分別した。

この中性セスキテルペン以外の抽出成分に関する研究はないが、葉成分については、精油以外にフラボ



ノイド、葉蠟成分が報告されている。内田²²⁾は葉を水蒸気蒸留して得た精油から、*n*-pelargonic acid, *n*-undecanoic acid, α -pinene, dipentene, borneol, bornyl acetate, bornyl formate, セスキテルペンアルコール、三環性ゲテルペンなどを分離し、長谷川・中村・鶴野²³⁾はメタノール抽出物中のフラボノイドを

検索し, *d*-catechin, distylin, quercitrin および ginkgetin 同族体を結晶状に分離確認した。また, 刈米・渡辺・門脇²⁴⁾は葉蠟成分を検討し, 酸性部より juniperic acid, savinic acid を, 中性部から *n*-nonacosane-10-ol を分離同定し, これらが estolide 型として存在することを示した。



juniperic acid



savinic acid

*n*-nonacosane-10-ol

前節に述べたように, 木材抽出成分は植物分類学と密接な関係をもち, 耐朽性, 材質などを支配する因子の1つであつて, その解明には詳細な研究が必要である。サワラ材抽出成分については, 前記のセスキテルペン以外に報告はなく, *Chamaecyparis* 属における化学的資料の最も乏しい樹種である。したがつて著者は, 木材抽出成分, 特にフェノール性物質, トロポノイド, 遊離糖類の検索を行ない, 材質との関連性ならびに植物分類学に寄与する知見をうる目的で, 本研究に着手した。

2. サワラ心材の抽出成分

2.1. 抽出・分離

一般に, 植物成分を検索し, これを分離する場合, なるべく少量の検体を用い, 簡単な一貫操作によることが望ましいが, その成分の性状によつて, これに応じた抽出分離法を工夫しなければならない。著者はまず, 長野県木曽地方産サワラ材の心材部を細粉とし, 熱メタノール抽出によつて得たエキスを, ペーパー・クロマトグラフィによつて検索し, 第2-1表に示したクロマトグラムを得た。

Table 2-1. Paper chromatographic data of the heartwood extractives
of *Chamaecyparis pisifera*.

Substance	Rf	Fluorescence	Colour of spot		Appreciability
			Diazo reagent	FeCl ₃ reagent	
A	0.70	—	reddish orange	—	+++
B	0.46	blue	—	—	+
C	0.26	violet	—	—	+
D	0.15	blue	—	—	+
E	0.00	blue	red	pale brown	+

Solvent: MeOH-H₂O, 1:1 (vol.)

Paper: Toyo filter paper No. 51A.

AおよびEはジアゾ試薬によつて, 赤橙色および赤色を呈し, B, C, D はアンモニア蒸気にさらした後, 紫外線を照射すると, それぞれ螢光を発するので識別することができる。Aはまた, BuOH-NH₄OHの溶媒系で展開すると, Rf 0.23の位置で検出される。原点付近の E は native lignin と考えられ, A, E 以外にはフェノール性物質を検出することはできなかった。各スポットの相対的な強度は, Aが圧倒的に大きかったので, このフェノールの分離を主眼として, 抽出操作を企図した。

第2-1図に示した方法, すなわちメタノール抽出物を, ベンゼン, エーテル, アセトンで順次処理することによつて, Aを無色針状晶として分離することができたが, 単離されたAは, もはやエーテルに不溶であり, しかも収率が低いので, 第2-2図に示した方法に改良し, その収率を高めることができた。この場合, Aのほかに, 石油エーテル可溶部から蠟状物質を, また冷水可溶部からシユウ酸水素カリウムと

l-アラビノースが結晶状に得られた。

各物質の収率は試料として用いた材によつて相当に異なり、Aは0.01~0.11%，シユウ酸水素カリウム0.00~0.06%，アラビノース0.01~0.08%，蠟状物質0.001~0.002%であつた。Aの収量は、濃色の大径木ほど大きい傾向が認められた。

実

験

(1) 実験に使用したサワラ材は、坂下営林署管内国有林産の樹齢約 80 年のものである。辺材部をのぞいて心材部のみを粉碎して細粉とし風乾後、試料とした。試料を銅製の大型連続抽出装置でメタノールを用い 40 時間抽出し、抽出液よりメタノールを留去して、赤褐色の粘稠な樹脂状物が残査として得られた。残査は抽出液がもはや着色しなくなるまで、熱ベンゼンで繰り返し抽出し、可溶部をのぞいた。ベンゼン不溶部は粉碎後、エーテルで処理し、赤褐色のエーテル溶液からエーテルを留去すれば、赤褐色粘稠物質が得られた。少量のメタノールに溶解して、一夜放置すれば、粘稠物質中に結晶が析出してくる。これを冷アセトンで処理すると、結晶のみが残留するので、得られた粗結晶を希メタノールあるいは

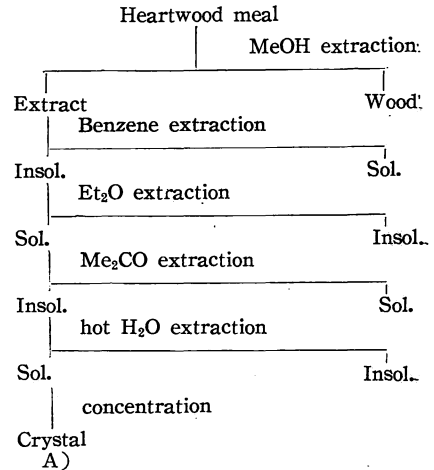


Fig. 2-1 Isolation of Sawara phenol.

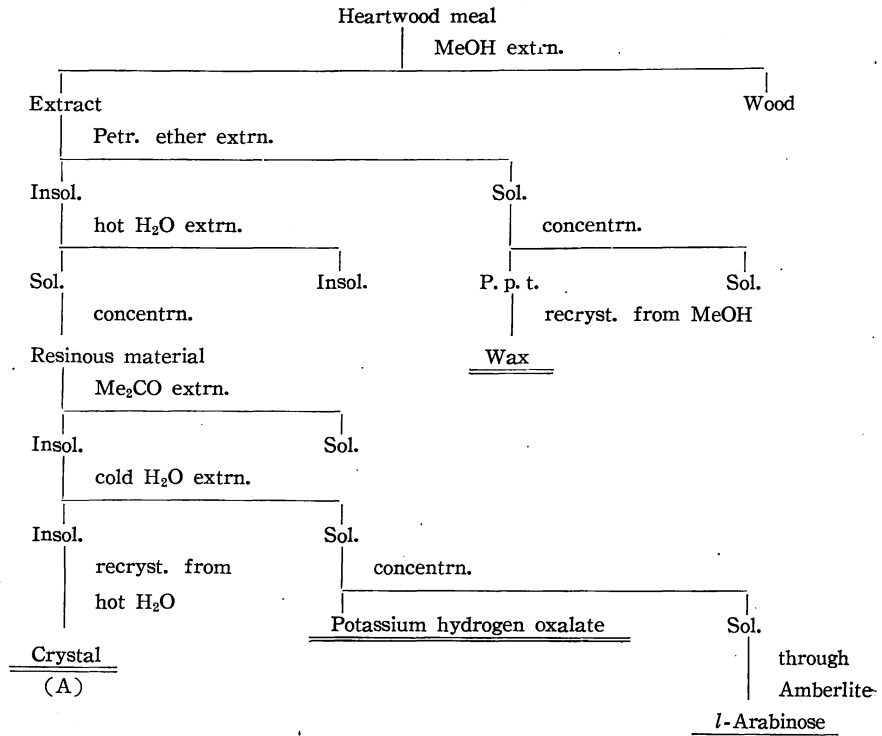


Fig. 2-2 Isolation of the heartwood components of *Chamaecyparis pisiifera*.

熱水から、活性炭を用いて再結晶すると、Aが無色針状晶として得られた。収率 0.01%。

(2) 木曾国有林産、樹齢約120年のサワラ心材細粉を、熱メタノールで抽出し、得られる紅茶色の抽出液を、約1/10容に減圧濃縮後、放冷すると、少量の絮状沈殿を生ずる。これを汙取し汙液はさらに、湯浴上でメタノール臭がなくなるまで、減圧下に濃縮した。残留する粘稠液は多量の石油エーテルで、抽出液が着色しなくなるまで、繰り返し処理して可溶物を分取し、石油エーテルを留去すれば、黄橙色の油状物が得られた。これを氷室中に長期間(30日~60日)放置するときは、少量の粒状物質が析出してくる。これを集め前述の絮状沈殿と合して、熱エタノールから数回再結晶すれば、無色結晶性の蠟状物質が得られた。石油エーテル不溶部の樹脂状残渣は、熱水で数回抽出し冷却後生成するリグニン様沈殿を遠心分離後、湯浴上で濃縮してシラップとなし、冷アセトンで処理すると、白色固形物を残留する。これに少量の冷水を加え、よく混和して不溶物を汉取し、活性炭を加えて熱水から数回再結晶すると、絹糸状光沢を有する無色針状晶Aが得られた。収率 0.09~0.11%、冷水可溶部は活性炭で処理した後、減圧下に約1/4容にまで濃縮して、氷室中に放置すると、少量のAとともに、無色柱状の結晶が析出した。これはシュウ酸水素カリウムの結晶である。汉液は FEHLING 溶液を熱時還元し、MOLISCH 反応は強陽性を呈するので、Amberlite IR-120, Amberlite IR-4B のカラムを通して脱イオン後、減圧下に濃縮してシラップとなし、10倍量のアセトンで処理すると、アラビノースが沈殿した。熱メタノールから数回再結晶を繰り返せば、無色針状の結晶となる。収率 0.08%。

2.2. 蠟 状 物 質

熱エタノールより数回再結晶すると、無色小結晶塊となつて析出する。mp. 79.5~81°C。本品は冷時クロロホルム、トリクレンに、温時石油エーテル、リグロインに可溶、メタノール、エタノールには熱時やや可溶である。ジアゾ反応、塩化第2鉄反応および LIEBERMANN-BURCHARD 反応は陰性で、そのアルコール溶液はアルカリを消費しない。またクロロホルム溶液はブロムを消費せず、したがつて非ステリン系中性飽和物質と考えられる。分析値は $C_{44}H_{82}O_4$ に近似する。ピリジンと無水酢酸で水浴上に加温して、アセチル化すると、mp. 67.5~69.5°C の monoacetate $C_{44}H_{81}O_4(COCH_3)$ をあたえる。また5%アルコール性苛性カリ溶液で鹼化すると、mp. 69~73°C の中性物質と mp. 79~81°C および mp. 72~75°C の酸が、それぞれ微量得られたが、試料不足のため精査できなかった。しかしながら、以上の結果から、本蠟状物質は刈米等によつて、松柏類の葉から分離されている estolide type の蠟質物の1種と推定される。

実 験

(1) 元 素 分 析

ABDERHALDEN の装置を用いて、沸騰メタノール上に7時間減圧乾燥した試料について行なつた。

Found: C, 78.16, 78.10; H, 12.08, 12.32%.

Calcd. for $C_{44}H_{82}O_4$: C, 78.28; H, 12.24%.

(2) Acetate

試料 20 mg を 1 cc のピリジンと加温して溶解させ、1.5 cc の無水酢酸を加えて密栓し、湯浴上 70°C に7時間放置した後、室温に放冷すれば、寒天状物質が析出する。冷水中に投入し酢酸臭がなくなるまで水洗、乾燥後、熱エタノールから再結晶すると、無色の微結晶が得られた。mp. 67.5~69.5°C。分析値は $C_{44}H_{81}O_4(COCH_3)$ に一致した。

Found: C, 77.28; H, 11.91%.

Calcd. for $C_{44}H_{81}O_4(COCH_3)$: C, 77.04; H, 11.81%.

(3) 鹼 化

試料 30mg を 5% アルコール性苛性カリ溶液 5 cc 中で、沸騰水浴上に 10 時間反流した。溶媒を水で置換し、希塩酸で中和後、10% 塩化カルシウム水溶液 3 cc を加えて、酸成分を Ca 塩となし、中性物質をエーテルで 10 時間連続抽出した。芒硝で乾燥後、エーテルを留去すると、黄白色粉末が得られた。収量 5 mg。熱エタノールから再結晶すると、mp. 69~73°C の無色結晶が得られたが、微量のため精査できなかった。

酸性部の Ca 塩は沝取し、5% 塩酸で分解後エーテルに転溶させ、数回水洗後、芒硝で乾燥し、エーテルを留去すると、mp. 65~74°C の酸混合物が得られた。収量 17 mg。これを少量の熱エタノールで処理して、易溶部より絹糸光沢を有する mp. 79~81°C の糸状晶が微量取得された。難溶部は mp. 72~75°C の結晶性粉末をあたえたが、試料不足のため精査できなかった。

2.3. シュウ酸水素カリウム

本品は無色の柱状晶として得られ、mp. 360°C 以上。灼熱すると発泡しつつ分解し、多量の灰分を残し、その燐色反応はカリウム特有のスミレ色を呈する。冷水にはきわめてよく溶解するが、有機溶剤には難溶、もしくは不溶である。水溶液は強い酸性を示し、塩化カルシウム水溶液および硝酸銀水溶液を添加すると、それぞれ白色の Ca 塩および Ag 塩を沈殿する。滴定による分子量測定値ならびに灰分定量値はいずれもよくシュウ酸水素カリウムに一致する。さらに、水溶液を硫酸酸性とし、エーテルで抽出してシュウ酸を得た。以上の結果から、本物質をシュウ酸水素カリウムと確認した。

実 験

(1) 滴 定

試料を少量の水にとかし、フェノールフタレインを指示薬として、1/100 N-苛性ソーダ水溶液で滴定した。

① 試料 32.02 mg, 1/100N-NaOH 消費量 24.87 cc.

$$\begin{aligned} \text{M. W.} &= \frac{\text{Sample, mg.} \times \text{Number of COOH} \times 100}{1/100 \text{ N-NaOH, cc}} \\ &= \frac{32.02 \times 1 \times 100}{24.87} = 128.75 \end{aligned}$$

② 試料 21.00 mg, 1/100N-NaOH 消費量 16.38 cc.

$$\text{M. W.} = \frac{21.00 \times 1 \times 100}{16.38} = 128.20$$

Calcd. for C_2HO_4K : M. W., 128.12

(2) 灰分定量

PREGL 法によつて定量した。すなわち試料 48.29 mg を 20% 硫酸 1 cc とともに白金坩堝中で赤熱し、残留した硫酸カリウムを秤量した。秤量値 32.65 mg (K_2SO_4)。

$$K\% = (32.65 \times 78.20 / 174.27) \times 100 = 30.34\%.$$

Calcd for C_2HO_4K : K, 30.51%.

(3) シュウ酸の取得

試料 400 mg を 20cc の水にとかし、濃硫酸を 0.5 cc 加え、エーテルで 5 時間連続抽出した。抽出液は芒硝で乾燥後、溶媒を留去すると、白色残渣 (270 mg) が得られた。メタノール、ついで水より再結晶して無色柱状晶を得た。mp. 99~100°C。既知シユウ酸 (mp. 99.5~100°C) と混融して、融点降下は認められなかった。

Found: C, 22.43; H, 3.86%.

Calcd. for $C_2H_2O_4 \cdot H_2O$: C, 22.23; H, 3.73%.

2.4. l-アラビノース

熱エタノールより再結晶を繰り返すときは、mp. 157~159°C の無色針状晶となる。水にきわめてよく溶解し甘味を有する。熱時 FEHLING 溶液を還元する。水溶液は $[\alpha]_D^{25} + 144^\circ$ (c, 2.00) を示し、24 時間後には $[\alpha]_D^{25} + 104^\circ$ に変旋光する。既知 l-(+)-アラビノースと混融して、融点降下を認めない。さらに osazone および m-nitrophenylhydrazine を調製し、既知標品と混融して再確認した。

実 験

(1) 元素分析

沸騰トルエン上、7 時間減圧乾燥した試料について行なった。

Found: C, 40.08; H, 6.68%.

Calcd. for $C_5H_{10}O_5$: C, 40.00; H, 6.71%.

(2) Osazone

試料 100 mg, 塩酸フェニールヒドラジン 200 mg, 酢酸ソーダ 300 mg を 2 cc の水とともに 3 時間湯浴上で、ときどき水を補給しながら加熱し、析出した黄色針状晶を汙取、水洗後、希アセトン、ついで 30% エタノールから再結晶した。mp. 159°C (dec.) の帯緑黄色の針状晶が得られた (文献値¹¹²⁾, mp. 160°C)。同様な操作で調製した既知標品と混融しても、融点降下を認めない。

Found: C, 62.37; H, 6.04%.

Calcd. for $C_{17}H_{26}O_5N_4$: C, 62.18; H, 6.14%.

(3) m-Nitrophenylhydrazine

試料 100 mg, m-nitrophenylhydrazine 100 mg を 90% エタノール 3 cc にとかし、湯浴上、ときどき溶媒を補給しながら加熱し、冷却後、析出した橙色針状晶をエタノールから 3 回再結晶し、mp. 182°C の hydrazine を得た (文献値¹¹³⁾, mp. 184°C)。既知 l-アラビノースより調製した標品と混融しても、融点降下を認めなかった。

Found: C, 46.52; H, 5.27%.

Calcd. for $C_{11}H_{15}O_5N_3$: C, 46.31; H, 5.30%.

2.5. Sawaranin

第 1 節で述べたフェノール性物質 A は、不純な状態では柱状もしくは板状晶として析出するが、活性炭を用いて精製すると、絹糸光沢を有する無色長針状晶として得られる。200°C 付近より漸次褐変し、226~227°C で発泡しながら黒変して分解する。元素分析値、分子量測定値、その他諸性状から、文献に未記載の新物質と考えられるので、sawaranin と呼称することにした。その諸性状ならびに化学構造については、第 3 章以下で述べる。

2.6. トロポノイドの検索

1936年野副¹¹⁴⁾によりタイワンヒノキ(*Chamaecyparis taiwanensis*)の材から β -thujaplicin (hinokitiol) が、また H. ERDTMAN⁹⁸⁾115)~117) および A. B. ANDERSON ら¹¹⁸⁾により *Thuja plicata* 材から α -, β -, γ -thujaplicins, *Chamaecyparis nootkatensis* 材から nootkatin などのトロポノイドが発見されて以来、ヒノキ科 (Cupressaceae) に属する相当数の木材から、トロポロン系化合物が見いだされた⁸⁵⁾¹¹⁹⁾¹²⁰⁾。サワラ材の精油については、中塚, H. ERDTMAN らにより研究が行なわれ、その成分の一部は同定されているが^{19)~21)}、トロポノイドに関する記載はない。トロポノイドは強い抗生作用をもち、これらが主として耐朽性の強い材から分離されている事実からおして、比較的耐朽性の弱いサワラ材には、その存在が疑わしいと考えられる。著者はこの点を確認するため、E. ZAVARIN & A. B. ANDERSON によつて考案されたペーパー・クロマトグラフィ法³⁴⁾⁹⁹⁾を用いて、サワラ材のアセトン抽出物について検討を加えたが、予期通り全く陰性であつた。したがつて、*Chamaecyparis* に属する7種の材におけるトロポノイド分布は、第2-2表のようになる。

Table 2-2. Occurrence of tropolones in *Chamaecyparis*.

Species	Thujaplicins				Nootkatin
	α -	β -	γ -	Hydroxy- β -	
<i>Chamaecyparis obtusa</i>	—	—	—	—	—
<i>Ch. pisifera</i>	—	—	—	—	—
<i>Ch. taiwanensis</i>	+	+	—	+	—
<i>Ch. formosensis</i>	—	+	—	—	—
<i>Ch. lawsoniana</i>	—	+	—	—	—
<i>Ch. nootkatensis</i>	—	—	—	—	+
<i>Ch. thyoides</i>	+	+	+	—	—

実 験

(1) Tropolone fraction の調製

心材粉 500 g を大型ソックスレー抽出器を用いて、8時間アセトンで抽出した。抽出液は溶媒を留去し、残査の熱クロロホルム可溶部を 10 cc まで濃縮後、90 cc の石油エーテルを加えると、樹脂状物質が析出してくるので、これを汙去した。汙液は濃縮して再びクロロホルムにとかし、5%酢酸銅水溶液と振った後、有機層を分ち、湯浴上で乾固する。残査をイソオクタンで処理して、夾雑物を可及的に溶出除去し、再度クロロホルムに溶解し、硫化水素ガスを、溶液の緑色が消失するまで通じた。固形物を汉別した後、溶剤を留去し、残査を少量のエタノールにとり、次項に述べるペーパー・クロマトグラフィの試料とした。以上の操作をサワラならびに β -thujaplicin を含有することが知られているネズコ(*Thuja Standishii*) 心材¹²¹⁾ について行なつた。

(2) ペーパー・クロマトグラフィ

東洋汙紙 No. 51A の40×5 cm のストリップを17%磷酸に浸漬して風乾後、デシケータ中、無水芒硝上で一夜乾燥したものに、上記の試料および β -thujaplicin をスポットし、イソオクタン—トルエン(3:1)を用いて下降法で約 30 cm 展開した。ペーパーは風乾後、5%塩化第二鉄水溶液を噴霧して発色させた。この結果、ネズコより調製した試料および β -thujaplicin は、Rf 0.18 に褐色のスポットを発現したが、

サワラ材より調製した試料は、全く発色せず、トロポロン系化合物の欠除を示した。

2.7. 摘要および考察

サワラ心材のメタノール抽出物を検索し、第2-3表に示す物質を結晶状に分離した。それぞれの収率は個体差が大きく、一般に濃色の大径木ほど、好収量であつた。

Table 2-3. The constituents obtained from the heartwood of *Chamaecyparis pisiifera*.

Substance	Yield, %
Phenolic substance (Sawaranin)	0.01 —0.11
Wax-like-substance	0.001—0.002
Potassium hydrogen oxalate	0.00 —0.06
l-(+)-Arabinose	0.01 —0.08

フェノール性物質は、その性状および誘導体の調製その他から、文献未記載の新物質と考えられるので、sawaranin と命名し、化学構造の解明を企図した。

なお、ヒノキ科木材に、しばしば存在するトロポノイドの検索を行なつたが、検出されなかつた。事実サワラ材の耐朽性は比較的小く、立木中でも時として心材腐朽菌に侵害され、空洞を生じていることがあるので、フェノール成分としての sawaranin の抗生作用は皆無か、あるいは微弱であろうと推定された。

蠟状物質は試料不足のため精査できなかつたが、鹼化により2種の酸性物質と非ステリン系の中性物質をあたえ、estolide type の蠟質物と推定されるが、サワラ材が一般に水湿に対して強く、屋根材、風呂桶、飯びつなどに賞用されることと関連し、かつ従来このような蠟状物質が針葉樹の心材中に見いだされている例を、みない点と照合して興味ぶかい。

l-アラビノースは、針葉樹材の抽出成分として、しばしば出現し多くの報告がみられ⁵²⁾、サワラ材についても、これに1例を加えた。

シュウ酸水素カリウムは、カタバミ属 (*Oxalis*)、スイバ属 (*Rumex*)、シュウカイドウ属 (*Begonia*) などに含有されることが知られているが¹²²⁾、カルシウム塩としては植物中に広く分布し¹²³⁾、多くの針葉樹材の ray parenchyma 中にも見出されている¹²⁴⁾。

3. サワラ心材の遊離糖類

第2章に述べたように、サワラ心材のメタノール抽出物中には、l-アラビノースが相当量存在し、結晶状に取得された。マツ属 (*Pinus*) 材中⁷⁵⁾¹²⁵⁾ およびカラマツ (*Larix Kaempferi*) 心材¹²⁶⁾ にはアラビノースおよびグルコースが広く存在していることが知られているが、ヒノキ科 (*Cupressaceae*) 材の遊離糖類については、次の報告がみられる。A. B. ANDERSON, H. ERDTMAN は *Thuja plicata* 心材より l-アラビノースを¹²⁷⁾、G. KRITCHEVSKY, A. B. ANDERSON は *Chamaecyparis lawsoniana* 心材より l-アラビノースを分離し、後者はペーパー・クロマトグラフィを用いて、ガラクトース、グルコース、キシロースを検出した¹²⁸⁾。また A. ASSARSSON, B. LINDBERG, H. Vorbrüggen は *Austrocedrus chilensis* 心材の水溶性炭水化物を検索し、l-アラビノース、l-アラボン酸を分離し、クロマトグラフィによりガラクトースを確認⁸¹⁾、L. V. SMITH, E. ZAVARIN は *Libocedrus decurrens* 心材から、クロマトグラフィにより、l-アラ

ビノースを確認, グルコース, ガラクトース, キシロース, ラムノース, フコースの存在を推定した⁵²⁾。

著者はアラビノース以外の遊離糖を検討するため, ペーパー・クロマトグラフィ法を用いて, 微量のキシロース, ガラクトース, グルコースの存在を認めた。

3.1. 抽出操作

朝比奈式抽出器で石油エーテル可溶部をのぞいたサワラ心材粉 500 g を, 40°C の温水でそれぞれ2時間, 3回抽出し, 抽出液を合して, 麻生式濃縮器を用い, 減圧下 40°C で 200 cc に濃縮した。得られた赤褐色溶液はエーテル振出 (100 cc × 3) して, 可溶部を除き, 微量の固形物を沓別した後, Amberlite IR-120, IR-4B, IR-120 のカラムを順次通して, 脱イオン後, 黄色の糖液 (pH5.6) が得られた。FEHLING 溶液を熱時還元し, MOLISCH 反応は強陽性であつた。活性炭で一度脱色した後, 減圧下 45°C で, シラップに濃縮し, 試料とした。

3.2. ペーパー・クロマトグラフィ

東洋汙紙 No. 50, 20×20 cm を用い, 既知標品と平行させ, 上昇法により多重クロマトグラフィを行なつた。使用した展開溶媒および展開回数は, 第 3-1 表に示した。顕色試薬は塩酸アニリンを使用した。

Table 3-1. Developing solvents and multiplicities.

Solvent	Multiplicity
(a) EtOAc-AcOH-HCOOH-H ₂ O(18:3:1:4)	2
(b) BuOAc-Pyridine-EtOH-H ₂ O(8:2:2:1)	7
(c) BuOH-Pyridine-H ₂ O(6:4:3)	4

Table 3-2. Chromatographic data of the free sugars.

Solvent	Rf values				
	Galactose	Glucose	Arabinose	Xylose	
(a)	0.58	0.61	0.70	0.73	authentic
	0.58	0.61	0.70	0.73	aq. extract
(b)	0.18	0.22	0.34	0.43	authentic
	0.18	0.22	0.34	0.43	aq. extract
(c)	0.76	0.80	0.84	0.93	authentic
	0.76	0.80	0.84	0.93	aq. extract

Paper: Toyo filter paper, No. 50.

Temp.: 20-22°C.

本試薬により, ペントースは赤桃色, ヘキソースは褐色に呈色し, 得られたクロマトグラムを, 第 3-2 表に示す。

検出された遊離糖は, アラビノースが圧倒的で, 他の 3 種は, いずれも少なく, 相当高濃度にスポット

しなければ検出されなかつた。

3.3. 摘要および考察

サワラ心材の遊離糖類を、ペーパー・クロマトグラフィを用いて検索し、アラビノース、キシロース、グルコース、ガラクトースを検出した。これらの単糖類、ことにアラビノース、グルコースは針葉樹材中に広く存在することが知られ⁵²⁾、前述の *Chamaecyparis lawsoniana* 心材の糖成分¹²⁸⁾と全く一致し、新たな知見は得られなかつたが、その相対的濃度はアラビノースが圧倒的に大きく、温和な抽出条件においても、加水分解されやすい poly-あるいは oligosaccharide の形で、材中に存在する可能性は否定できない。

4. Sawaranin の性状および分子式

4.1. Sawaranin の性状

本物質は熱水から再結晶すると、絹糸光沢を有する針状晶として析出する。200°C 付近より漸次褐変し、226~227°C で発泡しながら黒変して分解する。温度をきわめて徐々にあげると、218°C で分解熔融する。

石油エーテル、ベンゼン、クロロホルム、アセトン、エーテルには冷温時ともに不溶、水、酢酸、メタノール、エタノールに冷時難溶、熱時可溶、ジオキサン、ピリジンには冷時やや可溶、熱時可溶である。濃硫酸には褐色に溶解する。冷飽和重曹水には難溶であるが、冷飽和炭酸ソーダ水溶液に溶解し、溶液を酸性にしてしばらく放置すれば、原物質を析出する。希苛性アルカリにはきわめてよく溶解し、漸次黄色、橙色をへて褐変分解する。

水溶液に塩化バリウム、塩化カルシウムおよび酢酸鉛水溶液を添加しても沈殿を生じない。塩化第二鉄反応、マグネシウム-塩酸反応、MOLISCH 反応、LIEBERMANN-BURCHARD 反応、GAEBEL 反応はいずれも陰性である。ジアゾ試薬(diazotised sulfanilic acid の炭酸ソーダ溶液)により赤橙色、ワニリン塩酸反応

Table 4-1. Rf values of sawaranin.

Solvent	Rf
C ₆ H ₆ -AcOH-H ₂ O(2:2:1)	0.00
BuOH-3%NH ₄ OH(1:1)	0.23
MeOH-Ligroin(3:2)	0.65
MeOH-H ₂ O(1:1)	0.70
H ₂ O	0.78
BuOH-AcOH-H ₂ O(4:1:2)	0.80
15% AcOH	0.86

Paper: Toyo filter paper, No. 51A.
Col. reagent: Diazotised sulfanilic acid.
Temp.: 19-22°C.

は熱時赤血色を呈し、ともにフェノール性水酸基の存在を示す。また冷時 FEHLING 溶液およびアンモニア性銀液を還元するが、hydrazone, oxime, semicarbazone などのカルボニル誘導体をあたえない。

希酸による加水分解は、原物質の回収におわり、希アルカリでは着色分解して、少量の樹脂状物質をうるのみである。

パラジウム炭素および白金黒を触媒とし、氷酢酸中で水素添加をおこなつても、水素の吸収は認められない。ZEISEL 法によるメトオキシシル基、KUHN-ROTH 法による炭素メチル基も検出されない。過ヨウ素酸を消費するので、 α -glycol の存在が推定され、この時 formaldehyde が証明されるので、この α -glycol は末端カルビノールと

して存在しているものと考えられる。

ピリジン溶液はわずかに右旋性 $[\alpha]_D^{25} + 3.24^\circ$ (c, 3.00) を呈し、不斉炭素の存在を示す。

各種の展開溶媒によるペーパー・クロマトグラフィの Rf 値は、第 4-1 表に示すとおりである。

4.2. Sawaranin の分子式

Sawaranin は熱水より針状晶として析出するが、結晶水をもたず、窒素、硫黄、ハロゲンなども含有しない。分析値は $C_6H_7O_3$ の元素組成に一致する。RAST 法による分子量測定は、sawaranin が樟脳およびボルネオールに溶解せず、溶剤の融点付近で分解褐変するため適用できなかつた。熱時アルカリを消費し、ラク톤の存在を示すので、湯浴上に加熱しながら滴定を行ない、ラク톤 1 個としての分子量約 260 を得たが、前節で述べたように、アルカリに不安定なため、漸次黄変し、終点が不明りようで、明確な測定値が得られなかつた。そこで秋谷法¹²⁹⁾ によつて測定した結果、分子量 251 を得た。したがつて sawaranin の分子式は $C_{12}H_{14}O_6$ (M. W. 254) と考えられる。また tetra-acetylsawaranin は樟脳に可溶であるので、これについて RAST 法を行ない、この分子式が正しいことを確認した。

実 験

(1) 結晶水測定

陶土板上に 3 時間乾燥した試料につき、ABDERHALDEN の装置を用いて、沸騰キシレン上、5 時間減圧乾燥した。

Sample, mg.	Loss in weight, mg.	Loss in weight, %.
68.76	0.14	0.20
94.67	0.20	0.21

この結果、sawaranin は結晶水を含有しないことを確認した。

(2) 元 素 分 析

トルエン沸点で 7 時間乾燥した試料について行なつた。

Found: C, 56.57, 56.63; H, 5.62, 5.52%.

Calcd. for $C_{12}H_{14}O_6$: C, 56.69; H, 5.55%.

(3) 分 子 量 測 定

(i) Sawaranin の滴定

試料を 30 cc の三角フラスコにとり、約 5 cc の水を加え、ときどき沸騰水浴上で加温しながらフェノールフタレインを指示薬として、1/100 N-苛性ソーダで中和滴定した。

Sample, mg.	1/100N-NaOH, cc.	M. W.
16.11	5.90	255
18.51	6.67	259
24.15	8.64	262
Calcd. for $C_{12}H_{14}O_6 \cdot H_2O$		272

(ii) 秋谷法による分子量の測定

標準物質として、アズベンゼンを選定し、溶剤はジオキサンを使用した。

試料溶液: Sawaranin 12.32 mg をジオキサン 2 cc に溶解した (1000 cc 中 6.16 g)。

標準溶液: アズベンゼン 546.30 mg をジオキサン 10 cc に溶解した。この溶液の濃度は 0.3 モルに相当する。これを次表に示すように希釈して、各濃度溶液を調製した。

Original solution, cc.	Dioxane, cc.	Molarity
0.5	1.0	0.100
0.2	0.8	0.060
0.2	1.2	0.043
0.2	1.6	0.033
0.2	3.0	0.019
0.1	2.9	0.010

測定：各毛細管に、各濃度の標準溶液と試料溶液を、交互に充填し、22°C の恒温水槽中に放置し、各管中央部の試料溶液槽の長さを、下表のように測定した。表中の分子量は試料溶液の濃度が、各左側に示す濃度に一致すると仮定した場合の sawaranin の分子量を示し、

$$M. W. = g. \text{ in } l. / \text{mol.} = 6.16 / \text{mol.}$$

により算出した値である。

Molarity	M. W.	hr.				Difference	
		Length <i>mm.</i>	0	15	30		60
0.100	62		21.25	20.96	20.85	20.71	—0.54
0.060	103		15.30	15.13	15.04	14.97	—0.33
0.043	143		17.23	17.20	17.12	17.03	—0.20
0.033	187		12.45	12.39	12.35	12.31	—0.14
0.019	324		10.40	10.43	10.49	10.56	+0.16
0.010	616		15.85	16.01	16.11	16.18	+0.33

したがって、試料溶液の濃度は 0.033モルと0.019モルとの中間に当り、sawaranin の分子量は近似的に対応分子量の平均値として求められる。

$$M. W. = (187 + 324) / 2 = 251$$

$$\text{Calcd. for } C_{12}H_{14}O_6 \cdots \cdots 254$$

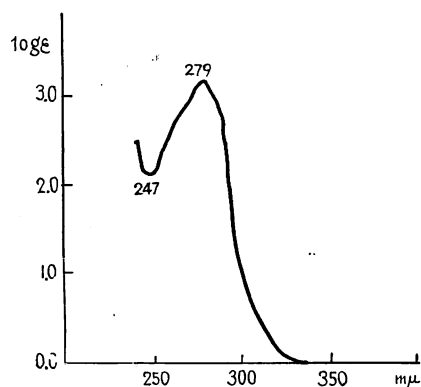


Fig. 4-1 U. V. spectrum of sawaranin

(iii) Rast 法による tetra-acetylsawaranin の分子量測定

Sawaranin は樟脳などの溶剤に溶解しないので、tetra-acetate として Rast 法を行なった。

Sample, mg.	Camphor, mg.	Δt	M. W.
2.500	19.953	12.0°	417
1.632	18.368	8.5°	418

$$\text{Calcd. for } C_{12}H_{10}O_6(COCH_3)_4 \cdots \cdots 422$$

4.3. 紫外線および赤外線吸収スペクトル

Sawaranin のメタノール溶液を、BECKMANN石英分光光度計 DV 型により、紫外線吸収スペクトルを測定すると、

第 4-1 図に示すように、フェノール核に由来すると考えられる 279 mμ の最大吸収が認められる。また臭

化カリウム錠剤法による赤外線吸収スペクトルを第 4-2 図に示す。その主要吸収帯の波数は第 4-2 表に掲げた。

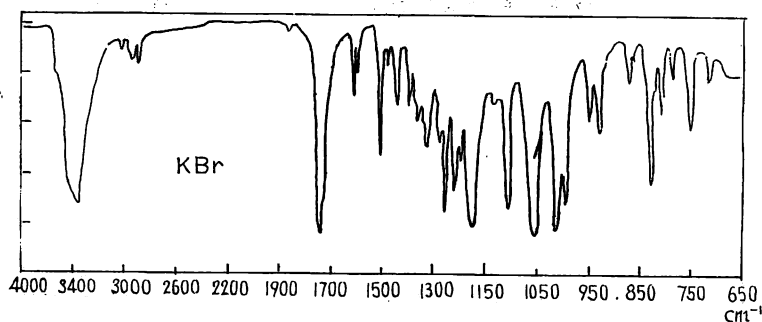


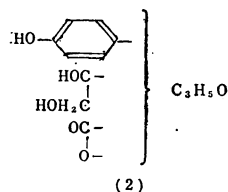
Fig. 4-2 I. R. spectrum of sawaranin

Table 4-2. I. R. absorption of sawaranin

Frequency	Absorption	Assignment	Frequency	Absorption	Assignment
3540	w	ν OH	1269	s	ν CO(phenol)
3375	s		1227	m	δ CO(lactone)
3012	w	ν =C-H(arom.)	1208	m	δ CH()
2980	w	ν CH ₂	1180	s	δ OH(phenol)
2940	w	ν CH	1103	s	ν C-O(CHOH)
2898	w	ν CH	1060	s	δ CH()
1754	s	ν CO(lactone)	1018	s	
1617	m	ν C=C(phenyl)	1002	s	δ CH()
1602	w		954	m	
1517	m		941	m	
1488	w	δ CH	883	w	
1455	m	δ CH(CH ₂)	838	m	δ CH()
1405	m	δ OH(phenol)	817	m	
1368	m	δ OH	793	w	
1333	m	δ CH	762	m	
1285	m	δ OH	726	w	

4.4. 摘要および考察

Sawaranin は元素分析ならびに分子量測定の結果、 $C_{12}H_{14}O_6$ の分子式をもつ。その水溶液はジアゾ反応陽性で、塩化第二鉄で呈色しないこと¹⁸⁰⁾、紫外線吸収スペクトルで $279 m\mu$ に、赤外線吸収スペクトルは $1617, 1602, 1517, 838 cm^{-1}$ にフェニール基および *p*-置換フェニール基に由来する吸収を示すことから、*p*-hydroxyphenyl 基の存在が推定される。また熱時アルカリを消費し、FEHLING 溶液、TOLLENS 試薬を還元すること、赤外線吸収スペクトルで $1754 cm^{-1}$ に ν CO の吸収をもつことから、lactol 構造が考えら



5. Sawaranin の誘導体

5.1. アセチル誘導体

実 験

(i) ピリジン-無水酢酸によるアセチル化

Sawaranin 200 mg をヒリジン 1.5 cc に湯浴上で軽く温めてとかし、冷却後、無水酢酸 2 cc をしずかに加え、密栓して一夜放置し、200 cc の氷水中に投じ、攪拌して過剰の無水酢酸を分解し、氷室中に放置、生成した白色沈殿をあつめ、水洗乾燥後、メタノールより数回再結晶すると、無色柱状晶 120 mg が得られた。mp. 134~135°C, $[\alpha]_D^{21} + 23.70^\circ$ (c, 4.30, アセトン)。本品はもはやジアゾ試薬で呈色しない。

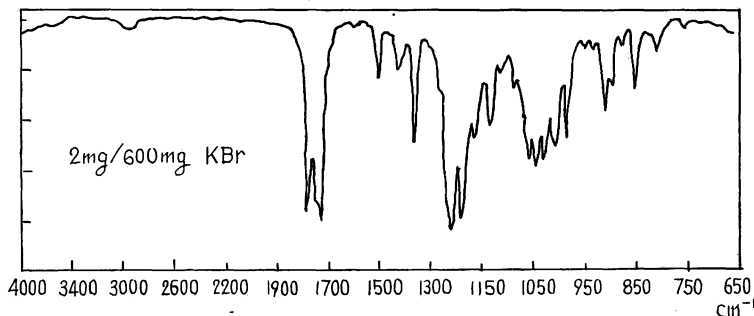


Fig. 5-1 I.R. spectrum of tetra-acetylsawaranin.

炭水素分析, 分子量測定の結果は, tetra-acetate に一致した。赤外線吸収スペクトルを第5-1図に示した。

Found: C, 57.03; H, 5.13%; M.W., 418 (Rast method).

Calcd. for $C_{12}H_{10}O_6(COCH_3)_4$: C, 56.87; H, 5.25%; M. W., 422.

(ii) 無水酢酸-酢酸ソーダによるアセチル化

Sawaranin 200 mg, 無水酢酸ソーダ 300 mg, 無水酢酸 2 cc を 4 時間反流し, 30 cc の冷水に投入した後, 20 cc のエーテルで 3 回振出, エーテル層を 5 % 重曹水, ついで水で洗滌, 芒硝上で乾燥後, エーテルを留去した。残査をメタノールから数回再結晶すると, mp. 133.5~134°C の無色柱状晶 140 mg が得られた。(i)法で得た tetra-acetate と混融して, 融点降下を認めなかつた。

(2) 加水分解

Tetra-acetylsawaranin, 100 mg に 5 % 塩酸 5 cc を加え, 1 時間反流して加水分解した。一夜氷室に放置し, 析出した結晶を, 熱水から再結晶すると, mp. 224~225°C (dec.) の無色針状晶 35 mg が得られた。Sawaranin と混融して, 融点降下を認めなかつた。

5.2. ベンゾイル誘導体

ピリジン-塩化ベンゾイルによる常法を用いて, sawaranin を処理すると, mp. 216~217.5°C(dec.) の無色針状晶が得られた。その分析値は tetrabenzoate に一致し, 前節で述べた acetate とともに, sawaranin が 4 個の水酸基を有することを示した。

実 験

Sawaranin 300 mg をピリジン 3 cc にとかし, 塩化ベンゾイル 3 cc を加え, 湯浴上塩化カルシウム管を付して, 3 時間ゆるやかに加温した。反応液は淡赤褐色を経て, 深赤色を呈した。一夜室温に放置した後, 3 % 塩酸 100 cc 中に投入し, 析出した紫褐色粘稠物をあつめ, 3 % 塩酸でピリジン臭が消失するまで洗淨, ついで水洗した後, 陶土板上で乾燥した。エタノールより 3 回, 最後にクロロホルム-リグロインから再結晶して, mp. 216~217.5°C (dec.) の無色小針状晶 105 mg が得られた。本品はジアゾ試薬で呈色しない。分析値は, tetrabenzoate に一致した。

Found: C, 71.62; H, 4.82%.

Calcd. for $C_{12}H_{10}O_6(COC_6H_5)_4$: C, 71.63; H, 4.51%.

5.3. メチル誘導体

Sawaranin は塩化第二鉄では呈色しないが, ジアゾ試薬によつて赤橙色を呈し, また紫外線吸収スペクトルは 279 m μ に max. を示すので, *p*-hydroxyphenyl 基の存在が推定される。したがつてジアゾメタンならびにヨウ化メチル-炭酸カリウムによるメチル化を試みた。Sawaranin はエーテルおよびアセトンに不溶のため, 細粉化し懸垂させて, 長時間処理したが, いずれも原物質の回収に終わった。しかしながら, アセトン中ジメチル硫酸-炭酸カリウムによる方法では, 約 30 % の収率で, ジアゾ反応陰性の無色針状晶 mp. 175~176°C (dec.) が得られた。その炭水素分析ならびにメトオキシル基定量の結果は, monomethyl ether $C_{12}H_{13}O_5(OCH_3)$ に一致し, sawaranin の 4 個の水酸基中 1 個は, フェノール性であることが確認された。なお, この monomethylsawaranin は, 後述するイソプロピリデン誘導体をジアゾメタン, あるいはヨウ化メチル-炭酸カリウムでメチル化した後, 希酸で加水分解して, 約 80 % の好収率で得られた。

Monomethyl ether をさらに長時間ジメチル硫酸-炭酸カリウムで処理するか, あるいはメタノール中でジアゾメタンを反覆作用させると, 淡黄色の油状物質が得られたが, 結晶化できなかつた。同様に, monomethyl ether を常法でアセチル化およびベンゾイル化したが, 油状および樹脂状物質をあたえ, いずれも結晶状に導くことはできなかつた。

実 験

(1) Sawaranin のメチル化

磨碎して細粉とした sawaranin 200 mg を、無水炭酸カリウム 500 mg, ジメチル硫酸 1 cc とともに、アセトン 20 cc 中で湯浴上に反流すると、最初 sawaranin はアセトンに不溶のため、反応液中に懸濁しているが、反応が進行するにしたがい漸次溶解する。5 時間後、反応液は黄色を呈し、ジアゾ反応陰性となる。6 時間反流後、固形物を濾去し、減圧下にアセトンを留去すると、黄褐色の残査が得られた。これを熱水から活性炭を用いて、再結晶すると、無色針状晶 mp. 175~176°C (dec.) が得られた。収量 55 mg $[\alpha]_D^{25} + 22.49^\circ (c, 6.10, \text{テトラヒドロフラン})$ 。炭水素分析値およびメトオキシル基定量値は, monomethyl ether に一致した。赤外線吸収スペクトルを第 5-2 図に示した。

Found: C, 58.24; H, 5.99; OCH_3 , 11.39%.

Calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_5(\text{OCH}_3)$: C, 58.20; H, 6.01; OCH_3 , 11.58%.

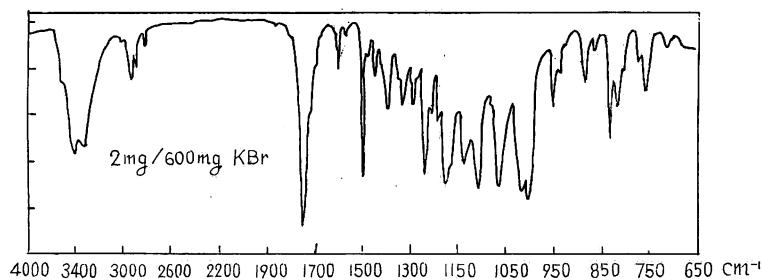


Fig. 5-2 I. R. spectrum of monomethylsawaranin.

(2) Monomethylsawaranin のアセチル化

Monomethylsawaranin 200 mg はピリジン-無水酢酸による常法で、アセチル化すると、無色粘稠の油状物をあたえる。各種溶剤ならびにカラムクロマトグラフィによる精製を繰り返したが、結晶化することはできなかった。110°C で 8 時間減圧乾燥したものの炭水素分析値は, triacetate に一致した。

Found: C, 57.63; H, 5.47%.

Calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5(\text{OCH}_3)(\text{COCH}_3)_3$: C, 57.86; H, 5.62%.

5.4. イソプロピリデン誘導体

Sawaranin は過ヨウ素酸に対する挙動から、隣接水酸基の存在が推定されるので、硫酸、塩酸およびトリエンソルホン酸を触媒として、イソプロピリデン化を行なった。いずれの場合も, mp. 143~143.5°C の絹糸光沢を有する無色針状晶が得られた。本生成物の炭水素分析値は, monoisopropylidene-sawaranin $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6 \left(\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \right)$ に一致し、ジアゾ反応陽性で、ジアゾメタンによるメチル化により、ジアゾ反応陰性の monomethyl ether $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_5 \left(\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \right) (\text{OCH}_3)$, mp. 120~121°C を、ピリジン-無水酢酸によるアセチル化で, diacetate $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6 \left(\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \right) (\text{COCH}_3)_2$, mp. 99~100°C が得られた。また monomethyl ether のアセチル化は無色油状物をあたえたが、炭水素分析値は monoacetyl-monomethyl-monoisopropylidene-sawaranin $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5 \left(\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \right) (\text{OCH}_3)(\text{COCH}_3)$ に一致した。

実 験

(1) Sawaranin のイソプロピリデン化

(i) 硫酸による方法

よく磨砕した sawaranin 200 mg を、2%の硫酸をふくむアセトン 50cc 中で振盪すると、徐々に溶解し、8時間後、淡黄色の透明溶液が得られる。炭酸バリウムで処理して硫酸をのぞいた後、アセトンを留去し、残留した黄色油状物を、希メタノールから数回再結晶すると、イソプロピリデン誘導体が1分子の結晶水をもつ無色板状晶として得られた。収量 170 mg。本品は 75°C 付近で熔融し、90°C 付近でふたたび固化する。ついで漸次軟化し 125~130°C で再熔融する。この現象は加熱中の結晶水損失によるものと考えられる。110°C に3時間減圧乾燥し、テトラヒドロフラン-ベンゼンから再結晶すると、もはや複融点を示さない mp. 143~143.5°C の無色針状晶をあたえた。本無水物は希メタノールで再処理すると、結晶水を回復して板状晶となる。無水物は $[\alpha]_D^{25} -4.46^\circ$ (c, 5.60. アセトン) を示し、希酸中で加水分解すると、sawaranin を再生する。

(a) 結晶水測定

mp. 125~130°C の結晶を、ABDERHALDEN の装置を用いて、沸騰トルエン上、恒量となるまで減圧乾燥した。

Sample, mg.	Loss in weight, mg.	Loss in weight, %.
60.69	3.13	5.44
34.02	1.91	5.59
Calcd. for $C_{15}H_{18}O_6 \cdot H_2O$5.77		

(b) 元素分析および赤外線吸収スペクトル

テトラヒドロフラン-ベンゼンから再結晶した mp. 143~143.5°C の無水物を、8時間 110°C に減圧乾燥して試料とした。赤外線吸収スペクトルは第 5-3 図に示した。

Found: C, 61.14; H, 6.12%.

Calcd. for $C_{12}H_{12}O_6(C_3H_6)$: C, 61.21; H, 6.17%.

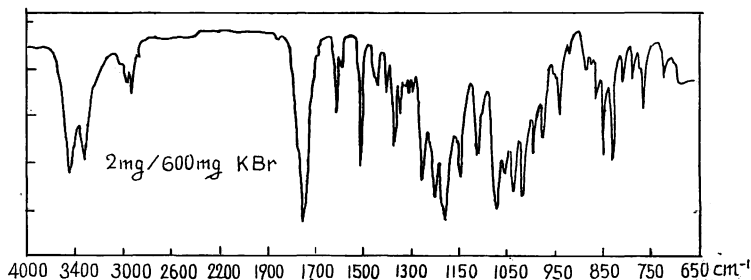


Fig. 5-3 I.R. spectrum of isopropylidene-sawaranin.

(ii) 塩酸による方法

1.2%の乾燥塩化水素をふくむアセトン 50 cc に、sawaranin 200 mg を懸垂させて、6時間振盪した。炭酸銀で処理して脱塩酸した後、アセトンを留去、残留物を数回希メタノールから再結晶し、mp. 125~130°C のイソプロピリデン誘導体 185 mg が得られた。脱水処理後、前項同様に、mp. 143~143.5°C の無水物を得た。

(iii) β -トルエンスルホン酸による方法

Sawaranin 400 mg を *p*-トルエンスルホン酸 600 mg とともに、アセトン 50 cc 中で、4 時間湯浴上に反流した。得られた淡黄色溶液を、チモクタレゾールグリーンを指示薬とし、炭酸ソーダ水溶液で中和した後、減圧下にアセトンを留去した。残渣は水洗し、希メタノールから数回再結晶するときは、mp. 125~130°C のイソプロピリデン誘導体 370 mg が得られた。

(2) *iso*Propylidene-sawaranin のメチル化

(i) ジアゾメタンによる方法

110°C で 3 時間減圧乾燥した *iso*propylidene-sawaranin 200 mg を、テトラヒドロフラン-エーテル混液 (1:3) 30 cc にとかし、ニトロソメチル尿素より調製したジアゾメタンエーテル溶液を、ジアゾ反応が陰性となるまで反覆注加した。溶媒を留去し、残留した淡黄色粘稠物を、アセトンにとかし、リグロインを加えて放置すれば、無色針状晶 190 mg が析出した。同様な操作で数回再結晶すると、mp. 121~122°C に固定した。[α]_D²⁵ -7.15° (c, 3.80, アセトン)。本品はもはやジアゾ試薬で呈色しない。

Found: C, 62.44; H, 6.68; OCH₃, 10.60%.

Calcd. for C₁₂H₁₁O₅(C₃H₅)(OCH₃) : C, 62.32; H, 6.54; OCH₃ 10.06%.

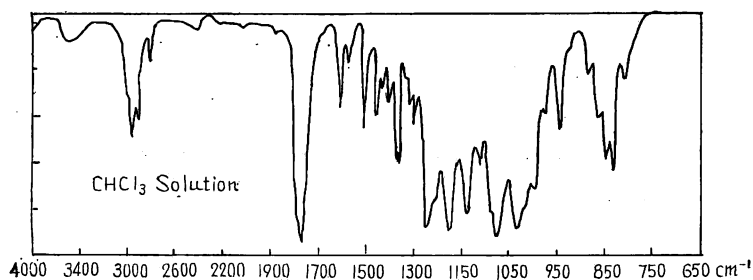


Fig. 5-4 I. R. spectrum of monomethyl-*iso*propylidene-sawaranin.

赤外線吸収スペクトルは第5-4図に示した。

5%塩酸に懸垂させて、直火で30分間加水分解すると、最初に用いた sawaranin に対し83%の収率で、monomethylsawaranin が得られた。

(ii) ヨウ化メチル-炭酸カリウムによる方法

*iso*Propylidene-sawaranin 200 mg を、ヨウ化メチル(d,1.7) 2 cc、炭酸カリウム 600 mg とともに、アセトン 30 cc 中で6時間反流した。冷却後、固形物を濾去し溶媒を留去、得られた残渣をアセトン-リグロインから数回再結晶すると、mp. 121~122°C の無色針状晶 140 mg が得られた。(i)法によつて調製した monomethyl ether と混融して、融点降下を認めなかつた。

(3) *iso*Propylidene-sawaranin のアセチル化

110°C で 3 時間、乾燥した試料 200 mg をピリジン 1.5 cc にとかし、無水酢酸 2 cc を加え密栓して一夜放置後、50 cc の冷水中に投入し、一度エーテルに転溶させ、2%塩酸、ついで冷水でよく洗浄し、芒硝で乾燥後、アルミナカラムを通しエーテルを留去すると、無色の油状物が得られた。少量のエーテルにとかし、リグロインを加えて放置すると、無色柱状晶 130 mg が析出した。数回再結晶を繰り返すと、mp. 99~100°C に固定した。炭水素分析値は、diacetate に一致した。

Found: C, 60.37; H, 5.83%.

Calcd. for $C_{12}H_{10}O_6(C_3H_6)(COCH_3)_2$: C, 60.31; H, 5.86%.

(4) Monomethyl-*isopropylidene*-sawaranin のアセチル化

Monomethyl-*isopropylidene*-sawaranin 100 mg をピリジン 1 cc にとかし, 無水酢酸 1.5 cc を加え密栓して一夜放置後, 30 cc の冷水中に投入, 攪拌して過剰の無水酢酸を分解した後, エーテルに転溶させた。エーテル溶液は希塩酸, 重曹水, 冷水で順次洗浄し, 芒硝で乾燥後, 活性アルミナカラムを通し, エーテルを留去すると, 無色粘稠の油状物質を残留した。各種溶剤より結晶化を試みたが, 固化しなかつた。エーテルにとかし, リグロインを加えて析出させた油状物を, 70°C に24時間, 無水磷酸上で減圧乾燥し, 炭素分析に供した。分析値は monoacetate に一致した。

Found: C, 61.69; H, 6.10%.

Calcd. for $C_{12}H_{10}O_5(C_3H_6)(OCH_3)(COCH_3)$: C, 61.70; H, 6.33%.

5.5. 摘要および考察

Sawaranin $C_{12}H_{14}O_6$ のアシル化, メチル化およびイソプロピリデン化を行なつて, 第 5-1 表に示した誘導体を調製した。各誘導体の合成経路および部分式は第 5-5 図に示す。

Table 5-1. Sawaranin derivatives.

Derivative	Formula	M. P. °C	$[\alpha]_D^\circ$
Tetra-acetylsawaranin	$C_{20}H_{22}O_{10}$	134-135	+23.70
Tetrabenzoylsawaranin	$C_{40}H_{30}O_{10}$	216-217.5	
Monomethylsawaranin	$C_{13}H_{16}O_6$	175-176	+22.49
Triacetylmonomethylsawaranin	$C_{19}H_{22}O_9$	oil	
<i>iso</i> Propylidene-sawaranin	$C_{15}H_{18}O_6$	143-143.5	— 4.46
Diacetyl- <i>isopropylidene</i> -sawaranin	$C_{19}H_{22}O_8$	99-100	
Monomethyl- <i>isopropylidene</i> -sawaranin	$C_{16}H_{20}O_6$	121-122	— 7.15
Monoacetyl-monomethyl- <i>isopropylidene</i> -sawaranin	$C_{18}H_{22}O_7$	oil	

この結果, sawaranin が4個の水酸基を有し, そのうち1個がフェノール性, 他の3個がアルコール性水酸基であることを確認した。したがつて sawaranin の酸素官能は, ラクトン形成にあずかる2個とともに, すべて明らかになった。

6. Methylsawaranin の過マンガン酸カリ酸化

Sawaraninは, その性状および数種の誘導体に対する考察, ならびに紫外部, 赤外部の吸収スペクトルの知見から, 1個のラクトン, 1個の

-フェノール性および3個のアルコール性水酸基の存在が推定され, かつ還元性を示す特殊構造が予想される。これらの結合位置を明らかにするとともに, 側鎖の構成を究明するため, 数種の分解反応を企図した。まず核構造の構成を知るため, 過マンガン酸カリ酸化を試み, 分解生成物を検討した。Sawaranin をアルカリにとかし, 過マンガン酸カリで酸化すると, 完全に分解し, なんらの結晶性生成物も得られなかつたが, monomethyl ether および油状の methylate を, ア

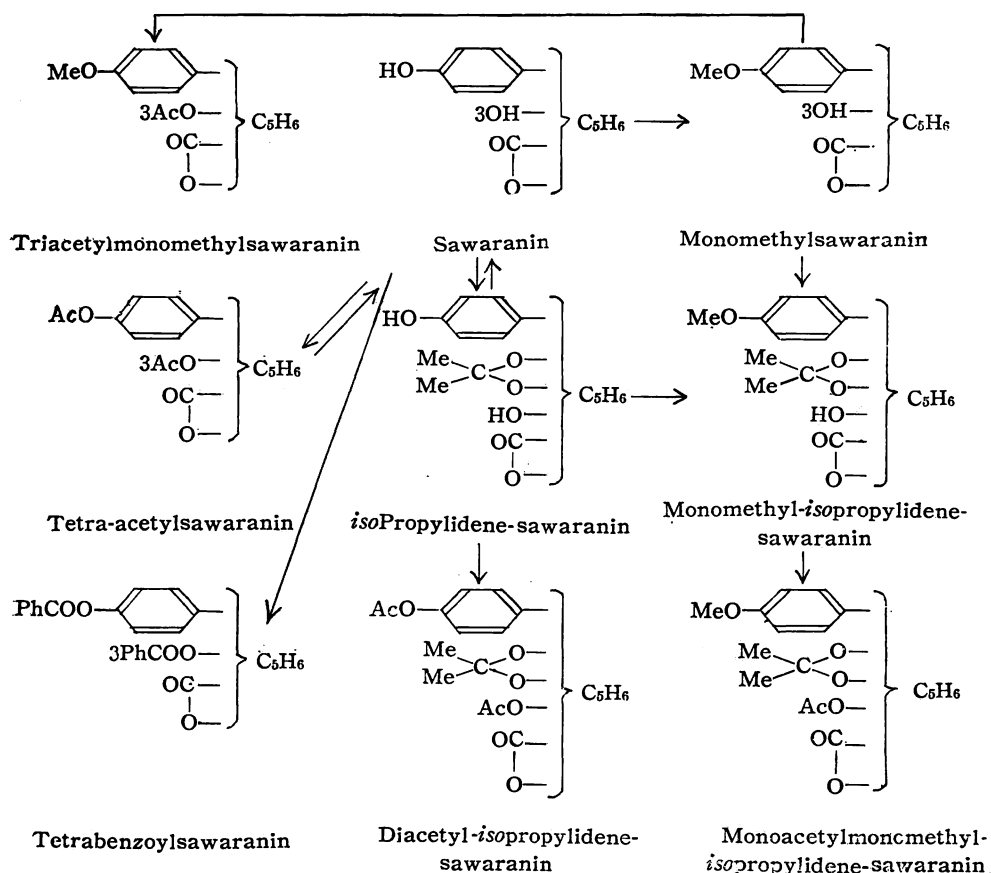


Fig. 5-5 Sawaranin derivatives.

ルカリ性で同様に酸化すると、いずれも anisic acid を好収量であたえ、*p*-hydroxyphenyl 核の存在が確認された。しかし、その他の生成物はペーパー・クロマトグラフィによつて、ギ酸が検出されたのみで、新たな知見を得ることはできなかった。

6.1. Monomethylsawaranin の過マンガン酸カリ酸化

結晶性 monomethylsawaranin のアルカリ性過マンガン酸カリ酸化生成物として、anisic acid のほかに、ペーパー・クロマトグラフィおよび FEIGL の斑点分析により、ギ酸が検出された。

実 験

Monomethyl ether 500 mg を 0.5% 苛性ソーダ水溶液 50 cc にとかし、過マンガン酸カリの飽和水溶液を、もはや MnO_4^- の紫色が消失しなくなるまで、少量ずつ滴下した。この間、約 8 時間を要した。数滴の 3% 過酸化水素水を加えて過剰の試薬を分解後、生成した二酸化マンガンを汙別して、希アルカリで洗い、洗浄液は汙液と合して、減圧下に 15 cc まで濃縮した。炭酸ガスを 30 分間通じた後、エーテル (15 cc × 3) で振出してフェノール部を捕捉したが、痕跡の油状物を得たのみで、精査できなかった。水層は希硫酸で酸性にすると、白色に混濁し、結晶 110 mg を析出した。これを汙取し、汙液をエーテル (15 cc × 5) で振出し、40°C でエーテルを留去後、残査を 2 cc の冷水で処理、不溶部は先に得た結晶と合し、熱水、

ついで希メタノールから再結晶すると、無色柱状晶 170 mg が得られた。本品は mp. 182~183°C を示し、炭水素分析ならびに滴定による分子量測定から、*anisic acid* と推定され、既知標品と混融して確認した。

Found: C, 63.10; H, 5.49%; M. W., 154 (titration).

Calcd. for $C_9H_8O_3$: C, 63.15; H, 5.30%; M. W., 152.

冷水可溶部はペーパー・クロマトグラフィにかけると、第 6-1 表に示すように、2 個の酸性スポットが検出された。その 1 個は *anisic acid* に一致し、他は Rf 値からギ酸、もしくは酢酸と推定されたが、クロマトロブ酸による斑点分析¹³⁾ からギ酸と同定された。

Table 6-1. Rf values of the $KMnO_4$ -oxidation products of methylsawaranin.

Solvent	Rf			
	Formic acid	Acetic acid	Anisic acid	
BuOH-3% NH_4OH (1:1)	0.10	0.11	0.32	authentic specimen
	0.10		0.32	oxidation products
EtOH-conc. NH_4OH (100:1)	0.31	0.33	0.36	authentic specimen
	0.31		0.36	oxidation products

Coloring reagent: 1% B. T. B. ethanolic solution.

6.2. Oily methylsawaranin の過マンガン酸カリ酸化

Monomethylsawaranin をさらに、ジアゾメタンあるいはジメチル硫酸で反覆メチル化して得られた油状の methylate の、アルカリ性過マンガン酸カリ酸化では、*anisic acid* のみが取得された。*Anisic acid* 以外の酸化生成物を、ペーパー・クロマトグラフィによつて検索したが、tailing 現象のため、生成物の同定はできなかった。

実 験

淡黄色油状の methylsawaranin 1 g を、1% 苛性ソーダ水溶液 100 cc に軽くあたためてとかし、飽和過マンガン酸カリ水溶液で、前節と同様の操作を行なつた。その結果、390 mg の粗 *anisic acid* が得られた。冷水可溶部のペーパー・クロマトグラムは、B. T. B. あるいは B. C. G. などの pH 指示薬による発色を試みたが、tailing がはなはだしく、*anisic acid* 以外の生成物を検出できなかった。

6.3. 摘要および考察

Sawaranin は呈色反応、紫外、赤外部の吸収スペクトルに対する考察その他から、*p*-フェノール性水酸基の存在が推定されるが、核構造の構成を知るため過マンガン酸カリ酸化を行なつた。Sawaranin のアルカリ性過マンガン酸カリ処理は、生成物を捕捉できなかったが、monomethyl ether よりは *anisic acid* を結晶状に取得し、ペーパー・クロマトグラフィおよび斑点分析により、ギ酸を検出した。また油状の methylate も好収量で *anisic acid* をあたえた。Sawaranin にはメトオキシ基は存在せず、*anisic acid* のそれは、メチル化処理によつて新生したものである。したがつて sawaranin の核構成は、推定どおり

p-hydroxyphenyl type $OH-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-$ であることが確認された。

7. Sawaranin および monomethylsawaranin のアルカリ熔融

Sawaranin は、過マンガン酸カリ酸化生成物の検討により、その核構成が *p*-hydroxyphenyl type であることが確認されたが、ラクトンおよび3個のアルコール性水酸基をふくむ側鎖構成については、明らかでない。したがって次に sawaranin および monomethylsawaranin のアルカリ熔融を試み、生成物を検索し、それぞれ *p*-hydroxybenzoic acid, phloretic acid, *p*-hydroxyphenylsuccinic acid および anisic acid, β -anisylpropionic acid, anisylsuccinic acid を確認あるいは推定し、側鎖構成の1部を解明した。

7.1. Sawaranin のアルカリ熔融

Sawaranin を苛性カリとともに、250°C で熔融分解すると、生成物はほとんど重曹水に可溶の酸性物質で、BuOH-3%NH₄OH (1:1) によるペーパー・クロマトグラムは、Rf 0.35, 0.14, 0.05 のジアゾ反応陽性物質の存在を示した。これらの酸性物質をそれぞれ単離すべく、各種の溶剤で処理したが、不成功であつた。しかし、セルロース粉末カラムを用いることによつて、mp. 126~128°C (Rf 0.35) および mp. 211~213°C (Rf 0.14) の物質を分離できた。これらは、その性状および分析値から、phloretic acid および *p*-hydroxybenzoic acid と推定し、前者は合成品と、後者は既知標品と混融して確認した。なお Rf 0.05 の物質は、この操作では結晶状に分離できなかったが、後述する monomethylsawaranin のアルカリ熔融で、anisylsuccinic acid が得られることから、*p*-hydroxyphenylsuccinic acid と考えられ、合成品と Rf、呈色反応などを比較して同一物と推定した。

実 験

(1) アルカリ熔融

Sawaranin 600 mg, 苛性カリ 3 g, 水 2 cc をニッケルるつぼ中で混和すると、直ちに黄色を経て褐変

Table 7-1. Paper chromatogram of sawaranin alkali-fusion products.

Solvent	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	
BuOH-3%NH ₄ OH (1:1)	0.05	0.14	0.34	product
	0.04	0.14	0.33	authentic specimen
AcOH-C ₆ H ₆ -H ₂ O (2:2:1)	0.05	0.36	0.52	product
	0.05	0.36	0.53	authentic specimen
Color with diazot-reagent	red	yellow	red	

する。油浴中でしずかに加熱すると、200°C 付近で発泡した。220°C に5分間もち、冷却後、水 30 cc にとかし、20分間炭酸ガスを通じ、エーテル抽出を行なつたが、ほとんど溶出せず、エーテルを留去しても、痕跡の油状物をうるのみであつた。水層は希硫酸で酸性にすれば、白濁し、エーテルで振出すると、

すべて析出物はエーテル層に移行した。このエーテル溶液を5%重曹水で振出すると、溶質の大部分はこれに移行した。次に5%苛性ソーダ水溶液で振出したが、転溶物はほとんど認められなかった。重曹フラクションは希硫酸で酸性にし、再びエーテルに移行させ、芒硝上で乾燥後、エーテルを留去して赤褐色油状物が得られた。そのペーパー・クロマトグラムは第7-1表に示した。この3個のスポットは、B.T.B., B.C.G. などの pH 指示薬によつても検出された。

(2) 分離・確認

前記混合物を各成分に分離すべく、各種の溶剤で処理したが、単一物質をうることができなかった。セルロース粉末によるカラム・クロマトグラフィを行なつた。すなわち25 cc容量のビュレットに、セルロース粉末を40 cmの長さで充填し、試料をエーテル2 ccにとかし、1 gのセルロース粉末に吸着乾燥させたものを、カラムの最上部に重積して、AcOH-C₆H₆-H₂O (2:2:1)の上層液を用い、0.2 cc/1 min.の速度で展開溶出させた。流出液は3 ccずつ捕集し、減圧下に濃縮後、ペーパー・クロマトグラフィでその成分をしらべた。その結果、No. 1~No. 3はR_f 0.52のみ、No. 4~No. 10は微量のR_f 0.52と著量のR_f 0.35, No. 11~No. 30は微量のR_f 0.52, 相当量のR_f 0.35およびR_f 0.05にスポットが検出された。No. 1~No. 3は合してエーテルにとり、微量の不溶物を分別後、少量のメタノール(1/50V.)を含むリグロインから数回再結晶すれば、mp. 126~128°Cの無色針状晶8 mgが得られた。分析値はC₉H₁₀O₃に一致し、合成した, phloretic acid, mp. 126~128°Cと混融して、融点降下を認めなかった。

Found: C, 65.23; H, 6.00%.

Calcd. for C₉H₁₀O₃: C, 65.05; H, 6.07%.

No. 4~No. 10は少量の水から再結晶すると、mp. 211~213°Cの無色針状晶4 mgをあたえた。分析値はC₇H₆O₃に一致し、既知 *p*-hydroxybenzoic acid, mp. 212~213°C, と混融して、融点降下を認めなかった。

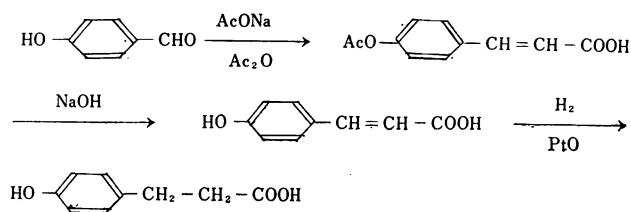
Found: C, 61.02; H, 4.55%.

Calcd. for C₇H₆O₃: C, 60.87; H, 4.38%.

なお、R_f 0.05の酸性物質は結晶状に分離できなかったが、第7-1表に示したように、合成 *p*-hydroxyphenylsuccinic acid と全く同一のR_f値、ならびに呈色を示した。

7.2. Phloretic acid の合成

Sawaranin のアルカリ熔融により *p*-hydroxybenzoic acid とともに, phloretic acid が得られるので、その比較同定のため合成を試みた。すなわち PERKIN 法により、*p*-hydroxybenzaldehyde から *p*-hydroxycinnamic acid を調製し、これをエタノール中で、白金黒を触媒として還元し、目的物を得た。



実

験

(1) *p*-Hydroxycinnamic acid

p-Hydroxybenzaldehyde 2 g, 無水酢酸ソーダ 3.2 g, 無水酢酸 6 g の混合物を, 砂皿上で 4 時間反応させ, 冷却後, 冷水 100 cc 中によく攪拌しながら注入し, 氷室に一夜放置した。析出した黄褐色樹脂状物を沝取し, 5% メタノール性苛性ソーダ 25 cc 中で湯浴上に 1 時間反流鹼化した後, 3% 塩酸 100 cc 中に投入すれば, 黄褐色の沈殿が析出して来る。沝取後活性炭を加えて, 多量の熱水から数回再結晶すると, 無色針状晶 1.3 g が得られた。mp. 207°C(dec.) を示し, 文献値¹⁸²⁾ に一致する。

(2) Phloretic acid

p-Hydroxycinnamic acid 300 mg を, 無水エタノール 40 cc にとかし, 酸化白金 8 mg を加え, 前田式接触還元装置を用いて水素添加した。約 35 分後, 1 モルの水素を吸収した。触媒を沝別後, 溶媒を留去すると, 微黄色油状物が残留した。これを少量のメタノールを含むリグロインから数回再結晶すると, mp. 126~128°C の無色柱状晶 165 mg が得られた。融点¹⁸³⁾ および炭水素分析値は, phloretic acid に一致した。

Found: C, 64.97; H, 6.02%.

Calcd. for $C_9H_{10}O_3$: C, 65.05; H, 6.07%.

7.3. Monomethylsawaranin のアルカリ熔融

Monomethylsawaranin をアルカリ熔融すると, その生成物のペーパー・クロマトグラムは, sawaranin の場合と同様に, 3 個の酸が検出される。シリカゲルのカラムクロマトグラフィによつて, 相当量の β -anisylpropionic acid と, 微量の *dl*-anisylsuccinic acid が結晶状に分離され, それぞれ合成品との混融ならびに赤外線吸収スペクトルの比較によつて同定された。クロマトグラムで検出された他の 1 個のスポットに相当する酸は, 微量のため結晶状に単離できなかつたが, anisic acid に Rf 値が一致し, また sawaranin のアルカリ熔融の際, *p*-hydroxybenzoic acid が取得されたことから, anisic acid と推定された。

実 験

(1) アルカリ熔融

Monomethylsawaranin 2 g を, 苛性カリ 10 g, 水 2.5 cc とともに, ニッケルるつぼ中で 200°C に 5 分間加熱熔融後, 50 cc の水にとかし, 炭酸ガスを 30 分間通じ, エーテルで振出した。エーテルに転溶するフェノール部はほとんどなく, 痕跡程度のフェノール臭を有する物質が得られたが, 精査できなかつた。水層は希硫酸で酸性としたのち, エーテルで振出し, 芒硝上で乾燥後, エーテルを留去すると, 黒褐色油状物が残留した。そのペーパー・クロマトグラムは, 第 7-2 表に示した。

Table 7-2. Paper chromatogram of monomethylsawaranin alkali-fusion products.

Solvent	Rf value		
BuOH-3%NH ₄ OH (1:1)	0.07	0.32	0.43
EtOH-conc. NH ₄ OH (100:1)	0.07	0.35	0.46

Reagent: 1%-B. T. B. or B. C. G. ethanolic solution.

(2) 分離・確認

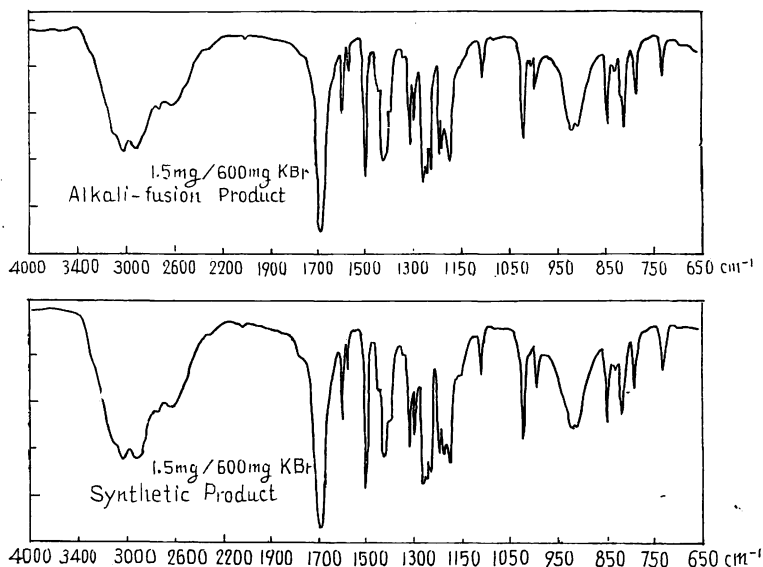
上記の黒褐色油状物を数日間, 氷室中にに放置すると, 微量の結晶が油状物中に析出した。少量のエー

テルで処理すると、非結晶部分は溶解して、白色結晶性粉末 18 mg が得られた。これを熱水から再結晶して、無色柱状晶 mp. 200~201°C を得た。さらに 180°/0.5 mm で真空昇華させて精製し、mp. 202~203°C の結晶 7 mg を得た。本品は Rf 0.07 の酸に相当し、合成した, *dl*-anisylsuccinic acid, mp. 202~203°C と混融して、融点降下を認めなかつた。また赤外線吸収スペクトルも、第 7-1 図に示すように合成品と完全に一致した。

Found: C, 59.20; H, 5.42%.

Calcd. for $C_{11}H_{12}O_5$: C, 58.92; H, 5.40%.

エーテル可溶部は約 5 cc に濃縮後、シリカゲルのカラムに吸着させ、200 cc のベンゼンで展開溶出し、流出液を集めて、ベンゼンを留去すると、無色板状晶 390 mg が得られる。エーテル-ヘキサンから再結晶すると、mp. 102~103°C を示し、Rf 0.43(BuOH-3% NH_4OH)のものに相当する。合成した, β -anisylpropionic acid, mp. 102~103°C と混融して、融点降下を認めなかつた。また赤外線吸収スペクトルも、第 7-2 図に示すように完全に合成品と一致した。



Fgi. 7-1 I. R. spectrum of *dl*-anisylsuccinic acid.

Found: C, 66.47; H, 6.48%.

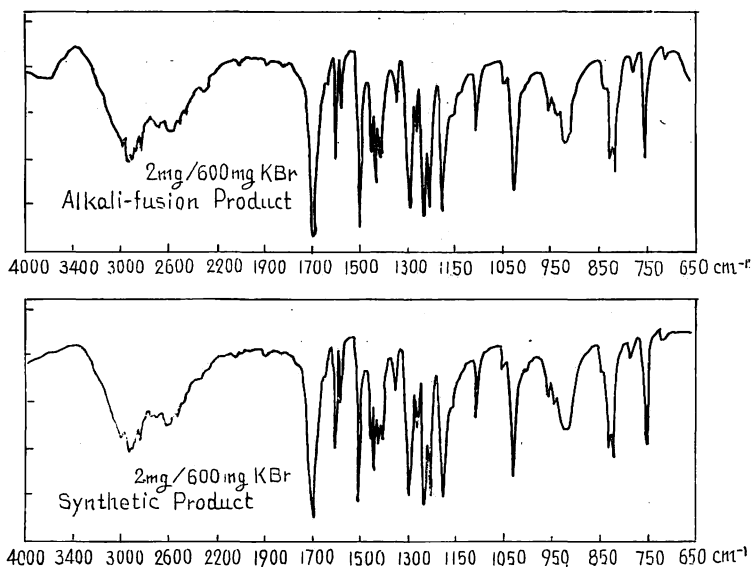
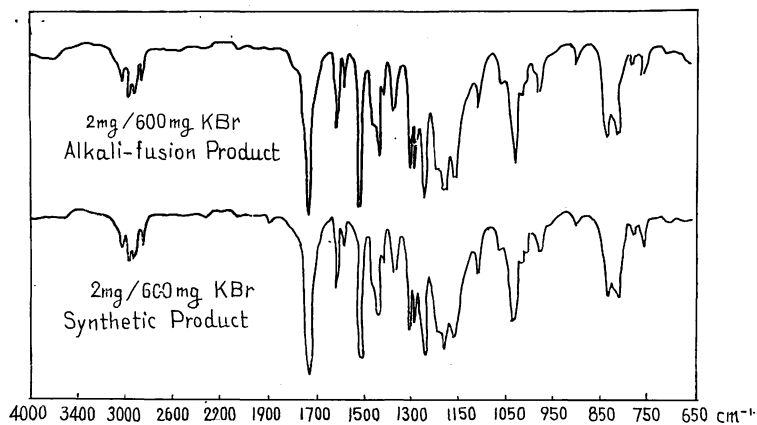
Calcd. for $C_{10}H_{12}O_3$: C, 66.65; H, 6.71%.

本品をエーテルにとかし、ジアゾメタンで処理すると、mp. 36~37°C の無色板状晶が得られた。Phloretic acid から調製した methyl β -anisylpropionate mp. 36~37°C と混融して、融点降下を認めず、第 7-3 図に示すように赤外線吸収スペクトルも一致した。

Found: C, 68.12; H, 7.06%.

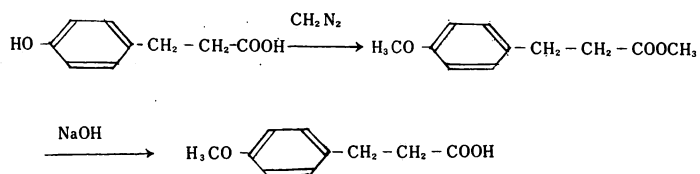
Calcd. for $C_{11}H_{14}O_3$: C, 68.02; H, 7.27%.

ペーパー・クロマトグラム上で検出された Rf 0.32(BuOH-3% NH_4OH) の生成物は、微量のため結晶状に単離できなかつたが、既知 anisic acid の Rf 値に一致した(第 6-1 表参照)。

Fig. 7-2 I.R. spectrum of β -anisylpropionic acid.Fig. 7-3 I.R. spectra of methyl β -anisylpropionate.

7.4. β -Anisylpropionic acid の合成

Monomethylsawaranin のアルカリ熔融によつて生成する β -anisylpropionic acid を、同定確認のため、phloretic acid から合成した。



合成法は副生物がなく、比較的収量が良好と考えられるジアゾメタンによるメチル化を採用し、生成した methyl β -anisylpropionate をアルカリによつて鹼化して目的物を得た。

実 験

(1) Methyl β -anisylpropionate

Phloretic acid 70 mg をエーテル 5 cc にとかし、ジアゾメタンエーテル溶液を、反応液のジアゾ反応が陰性となるまで、反覆注加し、溶媒を留去後、残留した微黄色油状物の約半量を、希メタノールで処理すると結晶化する。50%メタノールから2回再結晶して、無色の大型板状晶 25 mg が得られた。本品は mp. 37°C を示し、文献所載¹³⁴⁾の methyl β -anisylpropionate に一致した。赤外線吸収スペクトルは、第 7-3 図に示した。

Found: C, 67.89; H, 7.11%.

Calcd. for $C_{11}H_{14}O_3$: C, 68.02; H, 7.27%.

(2) β -Anisylpropionic acid

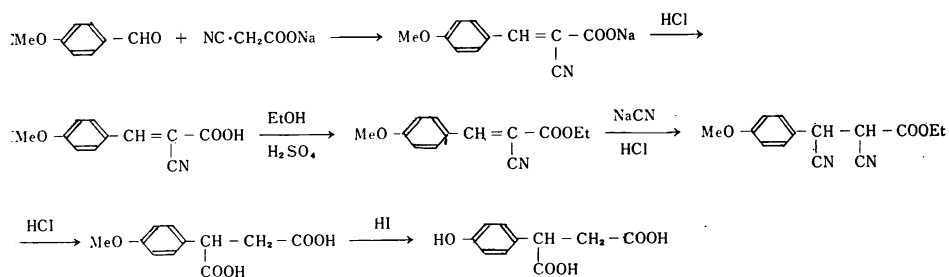
(1) で得たメチル化物の残り半量は、結晶化させることなく、そのまま 5%苛性ソーダ水溶液 10 cc と直火で 30 分間反流して鹼化後、希硫酸で酸性とし、エーテルに転溶させ、蒸発残渣を希メタノールから、活性炭を加えて再結晶すると、無色板状晶 12 mg が得られた。本品は mp. 102~103°C を示し、文献所載¹³⁵⁾の β -anisylpropionic acid に一致した。赤外線吸収スペクトルは、第 7-2 図に示した。

Found: C, 66.61; H, 6.50%.

Calcd. for $C_{10}H_{12}O_3$: C, 66.65; H, 6.71%.

7.5. *dl*-Anisylsuccinic acid の合成

Monomethylsawaranin のアルカリ熔融で得られる *dl*-anisylsuccinic acid の合成法は、数種報告されているが^{136)~138)}、著者は phenylsuccinic acid のすぐれた合成法とされている LAPWORTH & BAKER 法¹³⁹⁾を用いた。すなわち、anisaldehyde と sodium cyanoacetate から α -cyano- β -anisylacrylic acid を調製し、その ethyl ester にシアン化ソーダを添加して得た ethyl α, β -dicyano- β -anisylpropionate を加水分解して、*dl*-anisylsuccinic acid を合成した。さらに、ヨウ化水素酸中で脱メチルして、*p*-hydroxyphenylsuccinic acid へ誘導し、第 7-1 表に示した標品とした。



実 験

(1) Sodium cyanoacetate

1 l の丸底フラスコに、モノクロル酢酸 85 g、結晶炭酸ソーダ 125 g、水 35 cc をとり、湯浴上で静かにあたため、10%炭酸ソーダ溶液で中和した後、45 g のシアン化ソーダを温水 85 cc にとかした溶液を、徐々に加えると、発熱沸騰して反応が終了する。冷却後、塩酸で中和し水を加えて 350 cc に希釈した。

(2) α -Cyano- β -anisylacrylic acid

前記シアノ酢酸ソーダ溶液 50 cc に、1.3%苛性ソーダ溶液 50 cc を加えて 40°C にあたため、anisalde-

hyde 16 g を添加し、はげしく振盪すると、2 時間後に溶解した。この反応液にリトマス酸性となるまで、濃塩酸を加え、さらに濃塩酸 5 cc を追加してよく振とうした。1 時間後、析出した cyanoanisylacrylic acid をろ取し、冷水で洗淨した後、陶土板上で乾燥し、希エタノールから再結晶して、微黄色針状晶 mp. 230°C の α -cyano- β -anisylacrylic acid 7.4 g を得た。

Found: C, 64.81; H, 4.62%.

Calcd. for $C_{11}H_9O_3N$: C, 65.02; H, 4.46%.

(3) Ethyl α -cyano- β -anisylacrylate

上記 cyanoanisylacrylic acid 5 g を、濃硫酸 2.5 g をふくむエタノール 10 cc と湯浴上に 5 時間反流した。一夜放置後、50 cc の水を加えてエーテルで振出し、エーテル溶液を水洗、乾燥後、留去した。残留した黄褐色物質を活性炭を用いて、50% エタノールから再結晶し、無色板状の ethyl ester, mp. 81~82°C 4.3 g を得た。

Found: C, 67.30; H, 5.78%.

Calcd. for $C_{13}H_{13}O_3N$: C, 67.52; H, 5.67%.

(4) Ethyl α, β -dicyano- β -anisylpropionate.

Ethyl ester 4 g に 50% エタノール 8 cc, およびシアン化ソーダ 2 g を加え、湯浴上に 5 分間加熱して反応を完結させ、水 40 cc を加えた後、濃塩酸で分解すると、ethyl dicyanoanisylpropionate が油状に分離した。これをエーテルに転溶させ水洗後、アルミナカラムを通して精製し、エーテル-リグロインから再結晶すると、無色針状晶 mp. 67~68°C の ester が 3.1 g 得られた。

Found: C, 65.02; H, 5.71%.

Calcd. for $C_{14}H_{14}O_3N_2$: C, 65.10; H, 5.46%.

(5) *dl*-Anisylsuccinic acid

前記 ethyl ester 2.5 g を濃塩酸 10 cc 中で、4 時間反流した。冷却後、析出した淡黄色結晶塊を活性炭を用いて熱水から、2 回再結晶し、無色柱状の anisylsuccinic acid, mp. 202~203°C, 1.8 g を得た (文献値^{136)~138)}, 207~208°C, 194~195°C, 199.5~200.5°C)。赤外線吸収スペクトルは、第 7-1 図に示した。

Found: C, 59.11; H, 5.27%.

Calcd. for $C_{11}H_{12}O_5$: C, 58.92; H, 5.40%.

(6) *p*-Hydroxyphenylsuccinic acid

Anisylsuccinic acid 500 mg を少量の赤燐とともに、ヨウ化水素酸 (d, 1.70) 5 cc 中で、1 時間反流し、減圧下 70°C でヨウ化水素酸を留去後、残留した白色結晶をエーテルで処理して赤燐をのぞき、水から再結晶した。ジアゾ試薬で赤色を呈する無色柱状晶, mp. 158~159°C, 110 mg が得られた。分析値は 1 分子の結晶水の存在を示した。

Found: C, 52.89; H, 5.51%.

Calcd. for $C_{10}H_{10}O_5 \cdot H_2O$: C, 52.63; H, 5.30%.

100°C で減圧下に乾燥すると、結晶水を失い, mp. は 163~164°C に上昇した (文献値¹⁴⁰⁾, mp. 164°C)。

Found: C, 57.06; H, 4.87%.

Calcd. for $C_{10}H_{10}O_5$: C, 57.14; H, 4.80%.

7.6. 摘要および考察

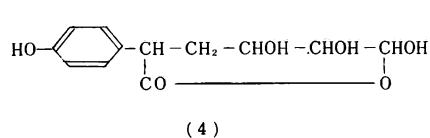
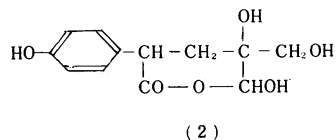
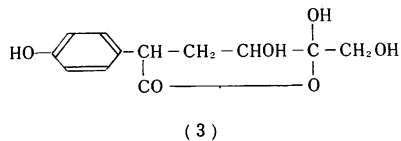
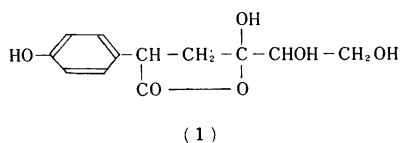
Sawaranin および monomethylsawaranin のアルカリ熔融を行なつて、第 7-3 表に示した生成物を捕捉し、既知標品あるいは合成品と混融ならびに赤外線吸収スペクトルを比較して同定した。ただし、*印を付したものは、結晶状に単離できず、ペーパー・クロマトグラム上で、既知標品あるいは合成品と比較して推定した。

Table 7-3. Alkali-fusion products.

Origin	Product		
Sawaranin			
	<i>p</i> -Hydroxybenzoic acid	Phloretic acid	<i>p</i> -Hydroxyphenylsuccinic acid
Monomethylsawaranin			
	Anisic acid	β -Anisylpropionic acid	Anisylsuccinic acid

これらの生成物のうち、*p*-hydroxybenzoic acid, phloretic acid, および anisic acid, β -anisylpropionic acid は、それぞれ *p*-hydroxyphenylsuccinic acid ならびに anisylsuccinic acid の二次的分解生成物と考えられる。phenylsuccinic acid の phenyl 核に対して α 位のカルボキシル基は、脱炭酸を受けやすいことが知られている。たとえば、W. S. RAPSON⁽⁴⁾ は leucodrin の構造研究において、アルカリ熔融により *p*-hydroxyphenylsuccinic acid を取得できず、*p*-hydroxybenzoic acid および phloretic acid のみを捕捉し、leucodrin methyl ether の過酸化水素酸化によつて、anisylsuccinic acid を得ることに成功している。

Sawaranin は側鎖に 1 個のラクトンと、3 個のアルコール性水酸基を有しているが、これらの結果から、(1)~(4) の種の構造が考えられる。sawaranin の FEHLING 溶液およびアンモニア性銀液に対する



還元性は、これらのラクトール構造から説明することができる。しかしながら、第 4 章で述べたように、sawaranin は過ヨウ素酸によつて、formaldehyde を生成するので、その構造中に、>COH·CH₂OH 基をもつはずである。したがつて、(4) 式は除外され、sawaranin の構造式は(1)~(3)のうち、いずれかと

考えられる。

8. Monomethylsawaranin の過ヨウ素酸酸化

Sawaranin を過ヨウ素酸、またはメタ過ヨウ素酸ソーダで処理すると、酸化されて、formaldehyde を生成することは前述のとおりであるが、この場合分子の他の構成残基は C_{11} の化合物として、捕捉されるものと期待されるが、実際には樹脂状となり、結晶状に分離することはできなかつた。これは分子中に存在する *p*-hydroxyphenyl 基がキノン型に酸化されて重合するためと推定された。したがってフェノール性水酸基をメチル基で保護した monomethylsawaranin では、この化合物を結晶状に捕捉できると考えられたので、これを試みた。その結果、monomethylsawaranin は予期どおり、異常酸化を受けることなく、約1モルの formaldehyde とともに、 $C_{12}H_{12}O_5$ の元素組成をもつ結晶性生成物 monomethylnorsawaranonic acid が得られた。赤外線吸収スペクトルならびに各種誘導体の性状から1個のラクトンと、1個の遊離カルボキシル基の存在が推定された。その ethyl ester を $LiAlH_4$ で還元して monomethylnorsawaranotriol $C_{12}H_{18}O_4$ に誘導し、再度、過ヨウ素酸酸化を行ない、formaldehyde とともに、hemiacetal と推定される monomethyldinorsawaranol $C_{11}H_{14}O_3$ を結晶状に取得した。本品を過マンガン酸カリで、軽く酸化すると、二塩基性酸 $C_{11}H_{12}O_5$ をあたえた。本物質は光学的に活性で、 $[\alpha]_D^{+126^\circ}$ を示し、ラセミ化によつて *dl*-anisylsuccinic acid が得られることから、*d*-anisylsuccinic acid と確認された。

8.1. 過ヨウ素酸消費量

Monomethylsawaranin は過ヨウ素酸、またはメタ過ヨウ素酸ソーダで処理すると、いわゆる glycol 開裂をきたし、monomethylnorsawaranonic acid と formaldehyde を生成するので、その過ヨウ素酸消費量を、ヨウ素法¹⁴²⁾を用いて測定した。その結果、反応開始後20分で1.34モルを、その後は徐々に消費し、48時間後1.87モルの消費量を示した。

実 験

Monomethyl ether 269.1 mg (1ミリモル) を熱水 50 cc にとかし、常温に冷却した後、3.68M-HIO₄ · 2H₂O 溶液 20 cc (7.4ミリモル) を加え、水で 100 cc に希釈し、各時間ごとに 10 cc ずつをとり、少量の重曹粉末を加え、1/10 N-亜硫酸ソーダ 20 cc と、20%ヨウ化カリウム水溶液 1 cc を加え、15分放置した後 1/10 N-ヨウ素溶液で滴定した。同一条件で白試験を行ない、その差を消費量とした。

Time, (hr.)	0.33	1.00	5.00	10.0	20.0	30.0	48.0
N/10-I ₂ (cc)	3.18	3.61	3.80	4.09	4.39	4.39	4.44
HIO ₄ consumed, (mol.)	1.34	1.52	1.60	1.72	1.85	1.85	1.87

8.2. Formaldehyde の同定および定量

Monomethylsawaranin の過ヨウ素酸酸化によつて生成する formaldehyde を、dimedone-complex および diphenyltetrahydroimidazole に誘導し、既知標品と混融して確認した。さらに dimedone-complex の生成量を測定した結果、formaldehyde の生成量は約1モルに相当した。

実 験

Monomethyl ether 102.01 mg を熱水 20 cc にとかし、室温に冷却後、600 mg の過ヨウ素酸を水 5 cc にとかして加え、密栓して24時間氷室に放置した後、水酸化ストロンチウムおよび炭酸ストロンチウムで、過剰の過ヨウ素酸および生成したヨウ素酸を中和し、固形物を汙別した。汙液および洗液を合して、もは

や沈殿が生成しなくなるまで、20% dimedone エタノール溶液を加え、さらに数滴過剰に追加した後、氷室中に8時間放置した。生成した付加物を回収し、水洗後、沸騰エタノールで処理して、不溶部を除き、可溶部は減圧下に溶媒を留去し、残査を恒量となるまで減圧下に乾燥した。収量は 91.38 mg (0.82モル) であつた。エタノールから再結晶すると、mp. 188~189°C の無水針状晶が得られ、既知ホルマリンから調製した標品、mp. 188~189°C と混融して、融点降下を認めなかつた。

Found: C, 69.64; H, 8.43%.

Calcd. for $C_{17}H_{24}O_4$: C, 69.83; H, 8.27%.

Monomethyl ether をメタ過ヨウ素酸ソーダ水溶液で処理して得た formaldehyde のフラクシオンに、1,2-dianillinoethane hydrochloride 水溶液を加え、析出した無色結晶を希メタノールから再結晶して、1,3-diphenyltetrahydroimidazole mp. 123~124°C の無色針状晶を得た(文献値¹⁴³⁾, mp. 126°C)。既知ホルマリンから調製した標品 mp. 124°C と混融して、融点降下を認めなかつた。

Found: C, 80.22; H, 7.35%.

Calcd. for $C_{15}H_{16}N_2$: C, 80.32; H, 7.19%.

8.3. Monomethylnorsawaranonic acid

monomethylsawaranin を冷水に懸垂させて、過ヨウ素酸、またはメタ過ヨウ素酸ソーダで酸化すると、直ちに反応して無色の油状物を析出する。この油状物を冷水中に長時間放置すれば、固化して白色固体となる。これをあつめ希メタノールから再結晶して、雲母様光沢をもつ無色鱗片状晶 mp. 136~137°C が得られた。また前記の油状物を水とともに、沸騰水浴上で暫時攪拌した後、放冷しても、同一結晶が析出する。本品はカルボニル試薬に対し陰性で、glycol 開裂の結果、当然予想されるカルボニル基を有しない。水溶液はリトマスを赤変し、アルカリの消費量から遊離のカルボキシル基のほか、ラクトンの存在が推定された。赤外吸収スペクトル (ν_{CO} 1740, 1760 cm^{-1}) もこれを支持する。元素分析値および滴定値は $C_{12}H_{12}O_5 \cdot H_2O$ に一致し、加熱により結晶水を失うが、水性溶媒で処理すると回復する。無水物はアセチル化を受けず、常法により銀塩、monomethyl ester, ethyl ester, *p*-bromophenacyl ester をあたえる。熱時、ジメチル硫酸-苛性ソーダで反覆メチル化すると、ラクトンが開裂し、新生した水酸基がメチル化されたと推定される dimethylnorsawaranonic acid $C_{13}H_{16}O_6$ が得られた。またヨウ化水素酸で処理すると、脱メチル化され、ジアゾ反応陽性の norsawaranonic acid $C_{11}H_{10}O_5$ が取得された。

実 験

Monomethylsawaranin 400 mg を 15% 過ヨウ素酸水溶液 10 cc 中に投入すると、ただちに発熱して methyl ether は粘稠物に変化する。攪拌して8時間放置後、油状物をあつめ、少量の冷水で洗い、10 cc の冷水を加えて2~3日放置すると、白色に固化した。希メタノールから再結晶すると、雲母様光沢を有する無色鱗片状晶 110mg が得られた。本品は、試料をメタ過ヨウ素酸ソーダ水溶液で処理し、析出した油状物をそのままエーテルに転溶し、冷水で洗浄後、溶媒を留去して残留する淡黄色油状物を熱水で処理すると、やや好収量 (400 mg → 210 mg) で得られる。また酢酸中で、四酢酸鉛処理しても同様に取得された。

本品は 85°C 付近より収縮し、136~137°C で熔融する。アルコール、アセトン、酢酸エチルに可溶、エーテル、熱水にやや可溶、冷水、ベンゼン、リグロインには難溶もしくは不溶である。重曹水に発泡して溶解し、溶液を酸性にすると、原物質を析出する。水溶液はリトマスを赤変する。1分子の結晶水をも

ち、100°Cで2時間減圧乾燥すると結晶水を失い、白色結晶性粉末となり、mp. は142~143°Cに上昇する。水性溶媒で処理すると、結晶水を回復する。光学活性：含水物 $[\alpha]_D^{20}$ -75.20° (c, 2.0, アセトン), 無水物 $[\alpha]_D^{20}$ -79.51° (c, 1.22, アセトン)。常法で無水物のアセチル化を試みたが、原物質を回収するにすぎなかった。分析値は $C_{12}H_{12}O_5 \cdot H_2O$ に一致した。

Found: C, 56.81; H, 5.68; H_2O , 6.99%.

Calcd. for $C_{12}H_{12}O_5 \cdot H_2O$: C, 56.69; H, 5.55; H_2O , 7.09%.

無水磷酸上, 100°Cに2時間減圧乾燥したものは, $C_{12}H_{12}O_5$ に一致した。その赤外線吸収スペクトルを第8-1図に示す。

Found: C, 61.06; H, 5.11; OCH_3 , 13.35%.

Calcd. for $C_{11}H_9O_4(OCH_3)$: C, 61.01; H, 5.12; OCH_3 , 13.13%.

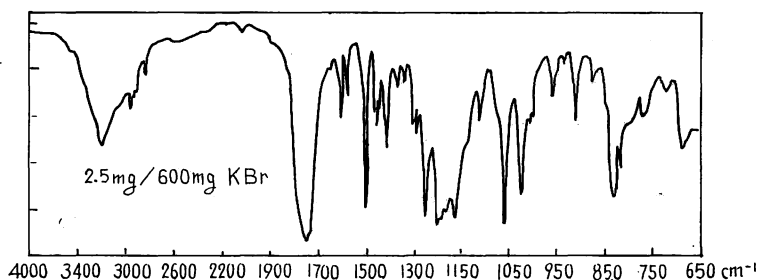


Fig. 8-1 I.R. spectrum of monomethylnorsawaranonic acid.

(i) 滴 定

結晶水を除去した mp. 142~143°C の試料をフェノールフタレインを指示薬として, 1/100 N-苛性ソーダで滴定した。

Sample, mg. N/100-NaOH, cc. M. W. (as monobasic)

28.59 12.12 236

60.79 25.77 236

Calcd. for $C_{12}H_{12}O_5$236

(ii) 逆 滴 定

無水物 a mg を過剰の 1/2N-苛性ソーダ 1 定量にとかし, 2 時間沸騰湯浴上で加熱し放冷後, 1/2N-塩酸でメチルレッドを指示薬として滴定した。同一条件で白試験を並行し, その塩酸所要量の差を b cc として計算した。

a mg. b cc. M. W. (as dicasic)

215.25 3.84 223

110.73 1.79 247

Calcd. for $C_{12}H_{14}O_6$254

(iii) 銀 塩

試料約 50 mg を 3 cc の熱水にとかし, フェノールフタレインを指示薬として, N/10-苛性ソーダを指示薬の淡桃色が持続するまで加え, 微量の試料を追加して微酸性にかえし, 河過した後, N/2-硝酸銀水溶

液を、白色沈殿が生成しなくなるまで添加した。暫時放置した後、沈殿を吸引濾取し、冷水で数回洗浄した。10 cc の熱水から再結晶すると、白色微細結晶の銀塩 $C_{12}H_{11}O_5Ag$ が得られた。

Found: C, 41.98; H, 3.47; Ag, 31.56%.

Calcd. for $C_{12}H_{11}O_5Ag$: C, 42.00; H, 3.23; Ag, 31.44%.

(iv) Methyl ester

無水物 100 mg を 5 cc のエーテルにとかし、ジアゾメタンエーテル溶液 20 cc を追加すると、ただちに発泡して反応した。一夜放置後、エーテルを留去して長板状結晶を得た。メタノールから再結晶すると、mp. 100~101°C の無色板状晶 80 mg が得られた。 $[\alpha]_D^{19} - 83.69^\circ$ (c, 2.33. アセトン)。本品は冷時アルカリを消費せず、5%苛性ソーダ中、加熱して加水分解すると、酸を再生する。赤外線吸収スペクトル(第 8-2 図)は 1782 および 1748 cm^{-1} に、それぞれ γ -ラクトンおよびエステル の ν_{CO} 吸収を示した。

Found: C, 62.57; H, 5.68; OCH_3 , 24.33%.

Calcd. for $C_{13}H_{14}O_5$: C, 62.39; H, 5.64; OCH_3 , 24.80%.

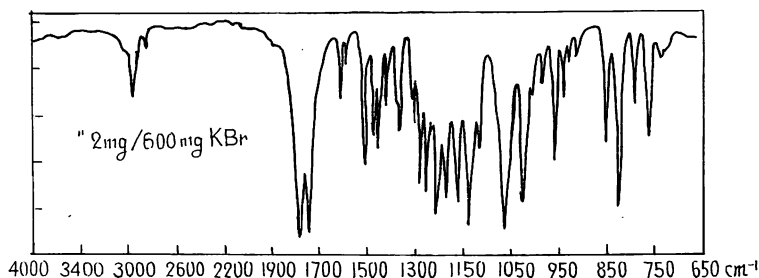


Fig. 8-2 I. R. spectrum of methyl monomethylnorsawaranonate.

(v) Ethyl ester

無水物 1 g に無水エタノール 15 cc, 濃硫酸 2 cc を加え、沸騰水浴上で 2 時間反流し、冷却後、過剰の炭酸バリウムを加え、減圧下に半容に濃縮し、40 cc の水を加えてエーテルで振出した。エーテル溶液を水洗し、留去すると黄色油状物が残留した。50%メタノールに溶解し放置すると、針状晶 870 mg が析出した。数回 50%メタノールから再結晶して、mp. 73~73.5°C の無色針状晶を得た。 $[\alpha]_D^{19} - 94.86^\circ$ (c, 2.53. アセトン)。赤外線吸収スペクトルは、第 8-4 図に示した。

Found: C, 63.51; H, 6.21%.

Calcd. for $C_{14}H_{16}O_5$: C, 63.62; H, 6.10%.

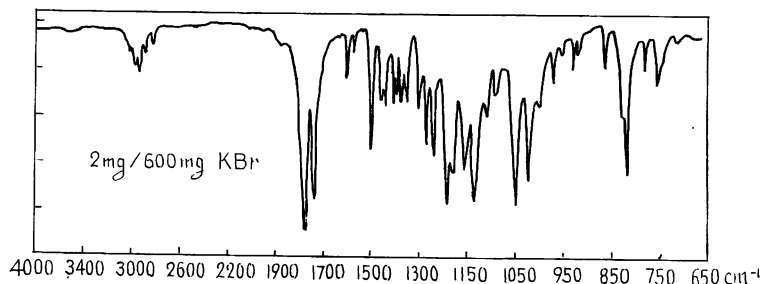


Fig. 8-3 I. R. spectrum of ethyl monomethylnorsawaranonate.

(vi) *p*-Bromophenacyl ester

無水物 30 mg をエタノール 1 cc にとかし、フェノールフタレインを指示薬として、1/10 N-アルコール性苛性ソーダをやや過剰に加えた後、希塩酸を微量滴下して弱酸性にかえし、*p*-bromophenacyl bromide 40 mg をエタノール 4 cc とともに加え、沸騰水浴上で3時間反流した。冷却後 10 cc の水を加え、氷室に一夜放置した。析出した白色の結晶性沈殿を濾取し、エタノールから再結晶して、mp. 140.5~141°C の微細針状晶 22 mg を得た。分析値は mono-*p*-bromophenacyl ester に一致した。

Found: C, 55.20; H, 3.81; Br, 18.21%.

Calcd. for $C_{20}H_{17}O_6Br$: C, 55.44; H, 3.93; Br, 18.44%.

(vii) Dimethylnorsawaranonic acid

Monomethylnorsawaranonic acid 400 mg に 40% 苛性ソーダ水溶液 10 cc を加え、沸騰水浴上で攪拌しながら、反応液が酸性となるまで、ジメチル硫酸を少量ずつ滴下した。さらに 40% 苛性ソーダ 10 cc を添加後、ジメチル硫酸処理を行なった。この操作を 5 回行なった後、アルカリ性の media で 20 分間加熱し、希硫酸で酸性とし、エーテルを用いて 8 時間連続抽出した。抽出液は芒硝で乾燥後、留去すると、淡黄色油状物が残留した。一夜放置すると固化したので、少量の熱水から再結晶すると、原物質 120 mg が析出した。これを濾別し、濾液を常温減圧下に乾涸すると、白色残査が得られた。少量の水から数回再結晶すると、無色針状晶、mp. 145~145.5°C, 35 mg が得られた。本品は冷水に可溶でリトマスを赤変する。赤外線吸収スペクトルを第 8-4 図に示した。

Found: C, 58.26; H, 5.89; OCH_3 , 22.67%.

Calcd. for $C_{19}H_{18}O_6$: C, 58.20; H, 6.01; OCH_3 , 23.14%.

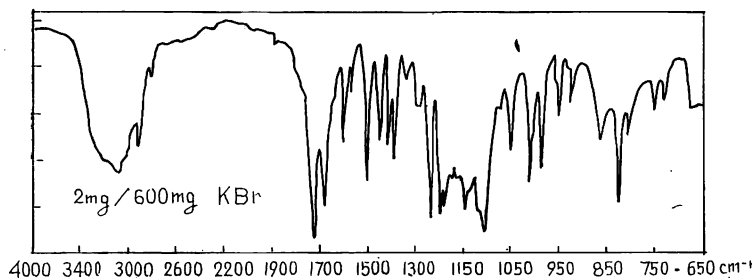


Fig. 8-4 I. R. spectrum of dimethylnorsawaranonic acid.

(viii) *nor*Sawaranonic acid

試料 100 mg をヨウ化水素酸 (d, 1.70) 1.2 cc とともに直火で 1 時間反流し、冷却後、6 cc の冷水を加え、エーテル (10 cc × 10) で繰り返し振出した。エーテル液は酸性亜硫酸ソーダ液と振つて、遊離ヨウ素をのぞいた後、エーテルを留去し、得られる白色残査を水から数回再結晶した。無色針状晶 mp. 172~173°C, 20 mg が得られた。本品はリトマスを赤変し、ジアゾ試薬で赤橙色を呈する。

Found: C, 59.17; H, 4.84%.

Calcd. for $C_{11}H_{10}O_5$: C, 59.46; H, 4.54%.

8.4. Monomethylnorsawaranonic acid のアルカリ熔融

Monomethylnorsawaranonic acid は sawaranin および monomethylsawaranin にくらべて、きわめてアルカリに安定であつて、常法でアルカリ熔融処理を行なうと、200~210°C 付近で分解せず、260°C に

至つて急激に反応し、同時に anisyl 基の脱メチル化が起こり、その結果、*p*-hydroxybenzoic acid が結晶状に得られ、他にペーパー・クロマトグラフィにより phloretic acid, *p*-hydroxyphenylsuccinic acid と推定される 2 個のスポットと、未知の phenol が検出された。なおアルカリ性過酸化水素水による酸化も試みたが、原物質の回収に終わった。

実 験

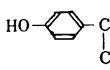
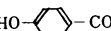
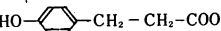
Monomethylnorsawaranonic acid 1 g, 苛性カリ 7 g, 水 1 cc をニッケル坩堝にとり、油浴中で、255～260°C に 5 分間加熱した。混合物はこの温度に至り、急激に発泡し粘稠状態から溶液状となつた。放冷後水にとかし、希硫酸で酸性にした後、エーテルで抽出した。エーテルを留去すると、黄色油状物を残留し、一夜放置すると、油状物中に白色結晶が析出した。少量のエーテルで処理して残留した結晶をあつめ、希メタノールから数回再結晶すると、mp. 210～212°C の無色針状晶 180 mg が得られた。本品はジアゾ試薬で黄色を呈し、既知の *p*-hydroxybenzoic acid, mp. 211～212°C と混融して、融点降下を認めなかつた。

Found: C, 60.98; H, 4.46%.

Calcd. for $C_7H_6O_3$: C, 60.87; H, 4.38%.

非結晶部のペーパー・クロマトグラムは、第 8-1 表に示すように、*p*-hydroxybenzoic acid のほかに、phloretic acid と *p*-hydroxyphenylsuccinic acid と推定される 2 個のスポットと、ジアゾ試薬で赤色を呈する未知のスポットが検出された。

Table 8-1. Paper chromatogram of the alkali-fusion products of monomethylnorsawaranonic acid.

Solvent	Rf				
				Unknown	
BuOH-3%NH ₄ OH (1:1)	0.03	0.15	0.33	0.95	products
	0.01	0.14	0.33		authentic specimen
AcOH-C ₆ H ₆ -H ₂ O (2:2:1)	0.05	0.38	0.54	0.98	products
	0.05	0.36	0.52		authentic specimen
Color with diazo. reag.	red	yellow	red	red	

8.5. Ethyl monomethylnorsawaranonate の水素化アルミニウムリチウム還元

Ethyl monomethylnorsawaranonate をテトラヒドロフラン-エーテル混液中で、LiAlH₄ を用い処理すると、ラクトンおよびエステルがアルコールに還元され、monomethylnorsawaranotriol C₁₂H₁₈O₄ が無色微細針状晶、mp. 87～88°C として得られた。その赤外線吸収スペクトルは 1700cm⁻¹ 領域のラクトンおよびエステルに由来する吸収が消失し、またアセチル化により油状物をあたえたが、その炭水素分析の結果

は、triacetate に一致した。

実 験

(1) Monomethylnorsawaranotriol

Ethyl ester 2 g をテトラヒドロフラン-エーテル混液 (1:4) 50 cc 中に懸垂させ、 LiAlH_4 3 g を含むエーテル 50 cc 中に、2 時間にわたって滴下した。滴下終了後、3 時間反流し、氷冷下に水、ついで希硫酸を少量ずつ加えて、付加物および過剰の試薬を分解した。有機層を傾瀉してとり、水層はテトラヒドロフラン-エーテル混液 (50 cc $\times$ 3) で振出し、有機層に合し芒硝および少量の炭酸バリウム上で乾燥した。溶媒を留去すると、無色の粘稠物質が残留した。氷室中に放置し、時々器壁を摩擦すると、漸次固化し、白色固体となった。本物質は水、アセトン、テトラヒドロフランに可溶、エーテル、ベンゼンに難溶である。アセトン-ベンゼンから再結晶して、mp. 87~88°C の無色微細針状晶 1.44 g が得られた。 $[\alpha]_D^{25} + 37.63^\circ$ (c, 4.65, エタノール)。赤外線吸収スペクトルは、第 8-5 図に示した。

Found: C, 63.48; H, 7.90; OCH_3 , 14.11%.

Calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$: C, 63.70; H, 8.02; OCH_3 , 13.72%.

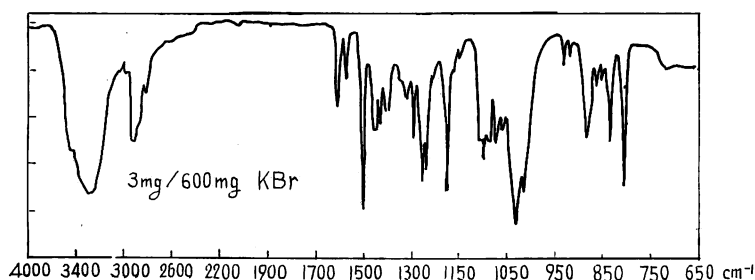


Fig. 8-5 I.R. spectrum of monomethylnorsawaranotriol.

(2) Triacetyl monomethylnorsawaranotriol

上記 triol 80 mg を、ピリジン 1 cc にとかし、無水酢酸 1.4 cc を加え、密栓して一夜放置後、冷水 20 cc 中に投入しはげしく攪拌すると、油滴を析出した。重曹粉末を少量加えて、生成した酢酸の大半を中和し、エーテル (20 cc $\times$ 3) で振出した。エーテル層は重曹水、ついで冷水で洗浄後、芒硝上で乾燥して溶媒を留去すると、無色の油状物質が残留した。種々、手を加えたが固化しないので、エーテルにとかし、*n*-ヘキサンを加えて析出させる操作を 2 回繰り返した後、無水磷酸上、70°C に 6 時間減圧乾燥して、分析試料とした。分析結果は triacetate に一致した。

Found: C, 61.21; H, 6.77%.

Calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4(\text{COCH}_3)_3$: C, 61.35; H, 6.86%.

8.6. Monomethylnorsawaranotriol の過ヨウ素酸酸化

Ethyl monomethylnorsawaranonate を LiAlH_4 で還元して生成する monomethylnorsawaranotriol $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$ は、過ヨウ素酸 1 モルを消費して、formaldehyde と $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$ に相当する結晶性生成物 monomethyldinorsawaranol をあたえた。本品は mp. 63~64°C, $[\alpha]_D^{25} - 34.68^\circ$ の無色針状晶で、2,4-dinitrophenylhydrazine 塩酸溶液で、黄色を呈し、カルボニル基の存在が推定されるにもかかわらず、BRADY 試薬を作用させても、結晶性の 2,4-dinitrophenylhydrazone をうることができなかった。また、その赤外線

吸収スペクトルは、 1700 cm^{-1} 領域に νCO に相当する吸収が認められない。したがって糖類において、一般に見られる hemiacetal を形成しているものと考えられる。この推定は、糖の methylglucoside 合成に用いられる常温下の 2% 塩化水素を含む無水メタノール処理を適用すると、 3300 cm^{-1} 付近の水酸基に起因する吸収が消失した油状物が得られ、その分析値が methyl acetal $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$ に相当することから確認された。

実 験

(1) Monomethylnorsawaranotriol の過ヨウ素酸消費量

Triol 113.12 mg (0.5 ミリモル) を 20 cc の水にとかし、 $3.68\text{ M-HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 10 cc (3.7 ミリモル) を加えて、水で 50 cc に希釈し氷冷下に放置した。各時間ごとに、その 5 cc をとり、常法¹⁴²⁾により滴定した。

Time (hr.)	0.15	0.50	1.00	2.00	4.00	8.0	24.0
N/10- I_2	0.98	1.22	1.22	1.28	1.31	1.33	1.56
HIO_4 consumed, (mol.)	0.83	1.03	1.03	1.08	1.10	1.16	1.31

(2) Monomethyldinorsawaranol および formaldehyde

Triol 1.03 g を 5 cc の水にとかし、氷冷下に 20% $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液 15 cc を徐々に加えると、ただちに反応し、無色の油状物が析出した。密栓して氷室中に放置し、3 時間後、エーテル ($15\text{ cc} \times 5$) で振出しエーテル層は冷水で洗浄後、芒硝を加えて乾燥し、エーテルを留去すると、微黄色油状物が残留した。常温で一晩減圧乾燥すると、白色に固化した。収量 871 mg (98%)。

エーテルで振出した後の水層は、洗液と合して、水酸化ストロンチウムで大略中和し、 1 g の炭酸ストロンチウムを添加して 1 時間放置後、吸引濾過し水洗した。濾液と洗液は合して、20% dimedone エタノール溶液 10 cc を加え、一夜氷室中に放置した。生成した沈殿を濾取し、水洗して乾燥後、秤量した。収量 2.690 g であつた。これを熱エタノールで処理すると、 1.562 g の無機物が残留した。したがって dimedone-complex の量は、 $2.690\text{ g} - 1.562\text{ g} = 1.128\text{ g}$ (85%) である。エタノール溶液は濃縮後、放冷すると、無色針状晶 mp. $188 \sim 189^\circ\text{C}$ を析出し、既知の formaldehyde-dimedone complex, mp. $188 \sim 189^\circ\text{C}$ と混融して、融点降下をみなかつた。

Found: C, 69.64; H, 8.43%.

Calcd. for $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_4$: C, 69.83; H, 8.27%.

エーテル層より得た白色固体は、エーテル-ヘキサン混液から数回再結晶すると、無色微細針状晶, mp. $63 \sim 64^\circ\text{C}$ $[\alpha]_D^{25} -34.68^\circ$ (c, 3.75. エタノール) となつた。本品のエーテル溶液を濾紙にスポットし、2, 4-dinitrophenylhydrazine の塩酸溶液を噴霧すると、黄色に呈色した。しかしながら、エタノール溶液に BRADY 試薬を加え、長時間放置後、逆流したが、析出物はみとめられなかつた。炭水素分析値は $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$ に一致した。赤外線吸収スペクトルを、第 8-6 図に示した。

Found: C, 68.27; H, 7.16%.

Calcd. for $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$: C, 68.02; H, 7.27%.

(3) Methyl acetal

Monomethyldinorsawaranol 100 mg を、2% の塩化水素を含む無水メタノール 5 cc にとかし、 5 時間 17°C に放置した後、炭酸ガスの発生が認められなくなるまで、炭酸銀を加えて 2 時間放置した。固型物

を汙去し、汙液を減圧下に乾固すると、微黄色の油状物が残留した。エーテルにとかし、アルミナカラムを通して無色油状物 75 mg を得た。無水リン酸上、65°C に 10 時間減圧乾燥したものの分析値は、 $C_{12}H_{16}O_3$

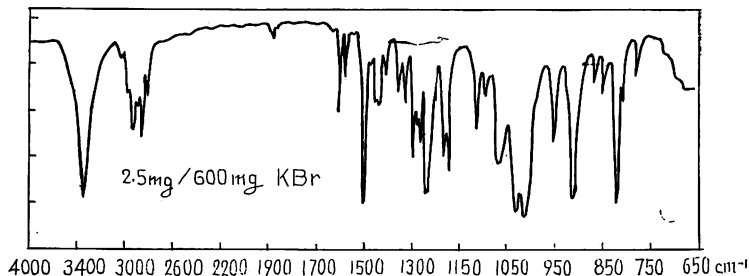


Fig. 8-6 I. R. spectrum of monomethyldinorsawaranol.

に一致し、また赤外線吸収スペクトルは第 8-7 図に示すように、 3300 cm^{-1} 付近の水酸基の吸収が消失し、メチル化を受けたことを示している。

Found: C, 68.97; H, 7.89%.

Calcd. for $C_{12}H_{16}O_3$: C, 69.21; H, 7.74%.

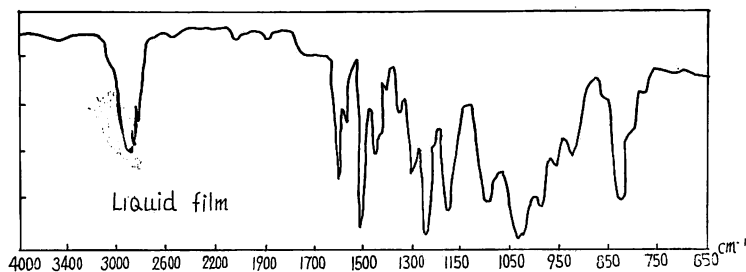


Fig. 8-7 I. R. spectrum of the methyl acetal.

8.7. Monomethyldinorsawaranol の過マンガン酸カリ酸化

Monomethyldinorsawaranol 1 モルをアセトン中、2 モルの過マンガン酸カリで中性下に酸化すると、きわめて徐々に反応して、72 時間後、消費が完了し、30% の収率で無色柱状晶をあたえた。本品は 179°C 付近から収縮し、 $187\sim 188^\circ\text{C}$ で熔融するが、 $197\sim 198^\circ\text{C}$ に至つて明確なメニスカスを形成する。分析値は $C_{11}H_{12}O_5$ に相当し、Rf 値、呈色などとともに、合成 *dl*-anisylsuccinic acid に一致する。合成品 mp. $202\sim 203^\circ\text{C}$ と混融すると、 $199\sim 200^\circ\text{C}$ で熔融し降下を示さないが、 $[\alpha]_D^{25} + 126.14^\circ$ を示し、また赤外線吸収スペクトルの比較では、指紋領域が明らかに相違し、光学異性体と推定された。

実 験

Monomethyldinorsawaranol 100 mg (0.51 ミリモル) をアセトン 5 cc にとかし、結晶硫酸マグネシウム 200 mg を加え、過マンガン酸カリ粉末 169 mg (1.07 ミリモル) を少量ずつ加えて、時々攪拌した。72 時間後 MnO_4^- の色が消失したので、減圧下にアセトンを留去し、1/5 容に濃縮後、1/100 N-苛性ソーダ溶液 10 cc を加えて、エーテル振出し、未反応および不完全酸化生成物をのぞいた。水層は、二酸化マンガン

を汙去し、希苛性ソーダ水溶液で洗浄し、汙液と洗液は合して、硫酸々性にした後、エーテル(15 cc×5)で抽出した。エーテル層は芒硝上で乾燥後、エーテルを留去すると、白色結晶塊が残留した。少量の熱水から再結晶して、無色柱状晶 28 mg を得た。本品はリトマスを赤変し、BuOH-NH₄OH, EtOH-NH₄OH による Rf は、合成 *dl*-anisylsuccinic acid と一致する。179°C で収縮し、187~188°C で熔融、197~198°C でメニスカスを形成する。再結晶を繰り返しても、この現象は変わらない。合成 *dl*-anisylsuccinic acid, mp. 202~203°C と混融すると、mp. 199~200°C を示して、融点降下を認めなかつた。 $[\alpha]_D^{25} + 126.14^\circ$ (c, 0.19. エタノール)。

Found: C, 59.12; H, 5.16%.

Calcd. for C₁₁H₁₂O₅: C, 58.92; H, 5.40%.

赤外線吸収スペクトルは第 8-8 図に示すように、指紋領域 (特に * 印を付したもの) において、合成品と一致しない。この事実は光学的異性によるものと推定される。M. NAPS, I. B. JONES⁽⁴⁴⁾ は brucine を

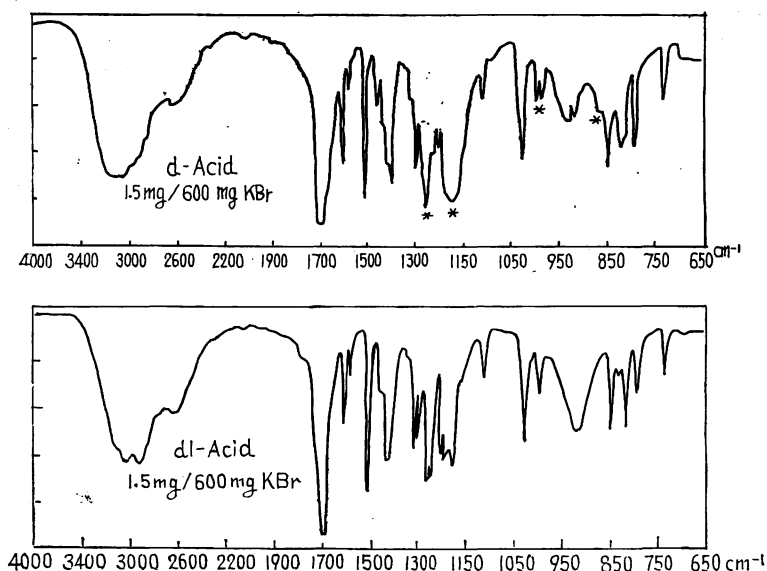


Fig. 8-8 I. R. spectra of *d*- and *dl*-anisylsuccinic acids.

用い、*dl*-anisylsuccinic acid を光学分割して得た *d*-acid を mp. 196~197°C, $[\alpha]_D^{25} + 135.8^\circ$ (c, 0.299. エタノール) と報告しているが、これらは前述の結果と、ほぼ一致する。

8.8. *d*-Anisylsuccinic acid のラセミ化

Monomethyldinorsawaranol の過マンガン酸カリ酸化生成物は、合成 *dl*-anisylsuccinic acid と混融しても、融点降下は認められないが、 $[\alpha]_D + 126^\circ$ を示し、赤外線吸収スペクトルの指紋領域が異なるため、*d*-anisylsuccinic acid と推定される。これを確認するため、アルカリによるラセミ化を行ない、*dl*-体を取得した。その赤外線吸収スペクトルは合成品に完全に一致した。

実 験

d-Acid 50 mg を、20% 苛性ソーダ水溶液 4 cc 中で、8 時間反流した。冷却後、水で 15 cc に希釈し、塩酸で酸性としてから、エーテルで振出し、芒硝上で乾燥後、エーテルを留去すると、白色残渣 45 mg が得

られた。熱水から再結晶して、無色板状晶, mp. 201~202°C, $[\alpha]_D^{20} \pm 0$ (c, 0.7. エタノール) を得た。合成 *dl*-anisylsuccinic acid, mp. 202~203°C と混融すると, mp. 202~203°C を示し, 全く降下を認めなかった。赤外線吸収スペクトルは, 第8-9図に示すように, 合成品(第8-8図)と完全に一致する。

Found: C, 59.00; H, 5.32%.

Calcd. for $C_{11}H_{12}O_5$: C, 58.92; H, 5.40%.

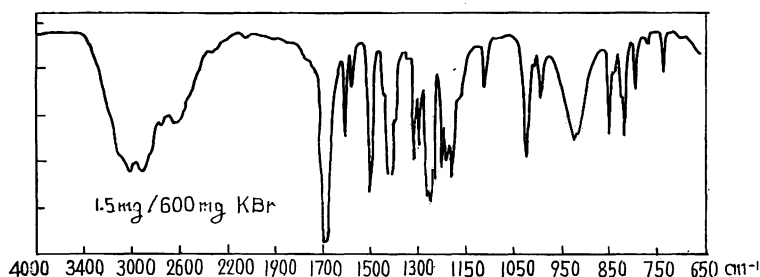
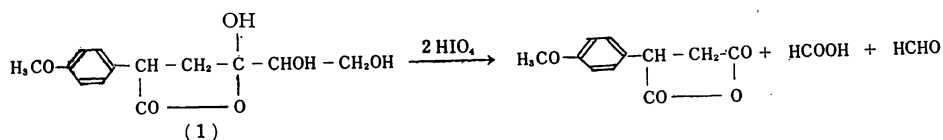


Fig. 8-9 I. R. spectrum of the racemised anisylsuccinic acid.

8.9. 摘要および考察

Monomethylsawaranin $C_{13}H_{16}O_6$ は過ヨウ素酸処理により, 1モル弱の formaldehyde と $C_{12}H_{12}O_5$ の組成をもつ結晶性物質 monomethylnorsawaranonic acid をあたえる。過ヨウ素酸の消費量は48時間後, 1.87モルに達したが, 得られた fragments が formaldehyde と C_{12} 化合物であり, C_{12} 化合物の収量が理論量の60%であるから, 主反応は1モルで, 他は反応生成物, ことに C_{12} 化合物が徐々に試薬と反応し, このため見掛け消費モル数が増大したものと考えられる。この C_{12} 化合物は性状ならびに各種誘導体に対する考察から, ラクトンおよび遊離カルボキシル基をもつことが判明した。その ethyl ester を $LiAlH_4$ で還元すると, 予想どおり monomethylnorsawaranetriol $C_{12}H_{18}O_4$ が得られた。本品は1モルの過ヨウ素酸により, formaldehyde と hemiacetal と推定される monomethyldinorsawaranol $C_{11}H_{14}O_3$ に開裂した。さらにこの hemiacetal は, 過マンガン酸カリ酸化により *d*-anisylsuccinic acid をあたえた。本品はラセミ化して合成品と比較し同定した。これら一連の実験を, 第8-10図に示した。点線でかこつた物質は, ペーパー・クロマトグラフィによつて, その存在を推定したものである。

この結果を, 第7章第6節で提示した sawaranin の3種の式について, 考察すると, (1)式におい



ては, 過ヨウ素酸2モルを消費し, anisylsuccinic anhydride, formic acid および formaldehyde を生成するはずである。

(2)式においては, 1モルの試薬を消費し formaldehyde と, ketolactol (a) もしくは, ketoaldehyde (b) をあたえ, さらに酸化が進行すると仮定すれば, anisylsuccinic acid が生成しなければならない。

しかるに実験の結果は, formaldehyde およびラクトンカルボン酸 monomethylnorsawaranonic acid $C_{12}H_{12}O_5$ が得られ, (1)および(2)式では, これらの関係を説明し得ない。

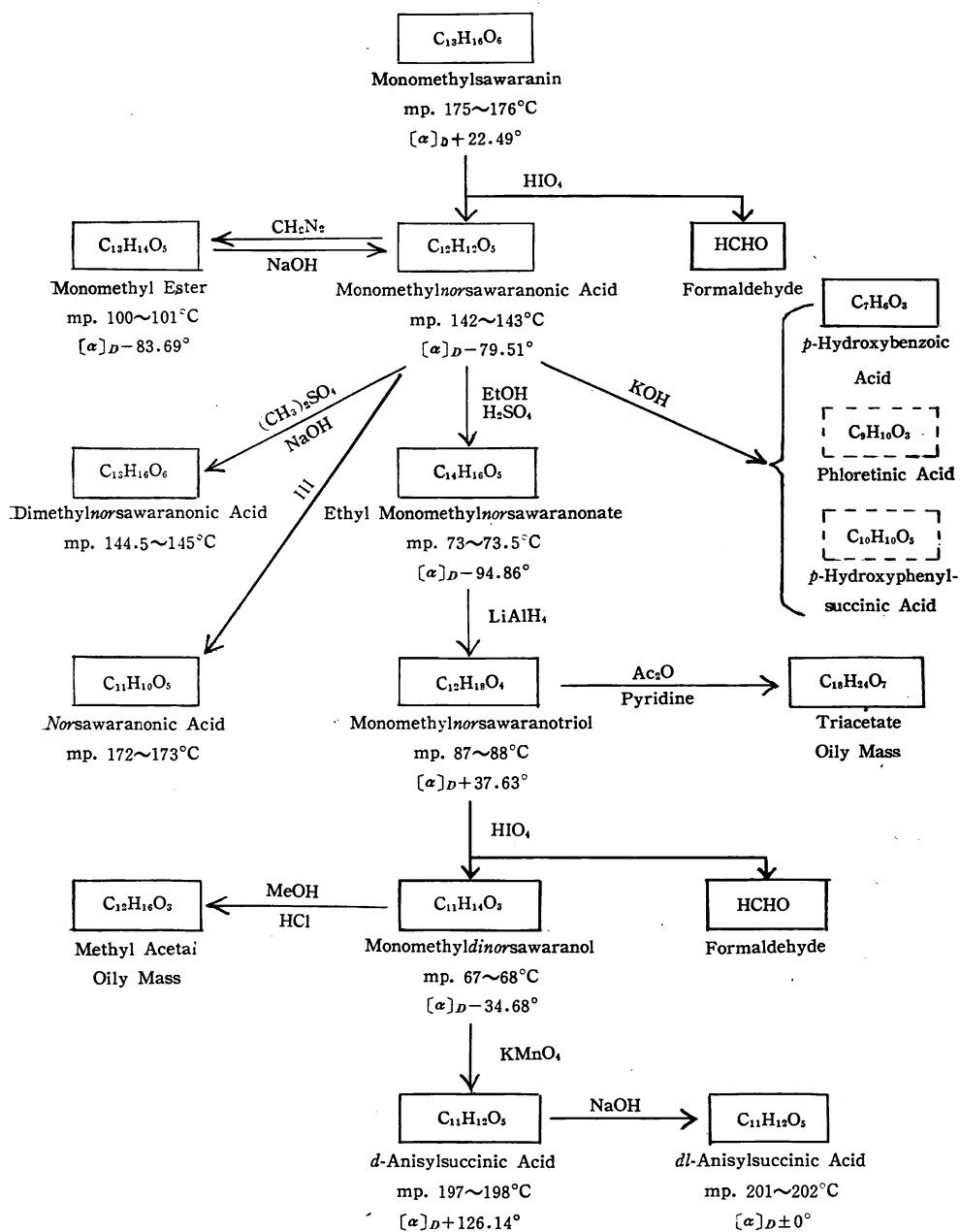


Fig. 8-10

(3) 式においては、過ヨウ素酸 1 モルを消費し、酸無水物 (c) と formaldehyde をあたえるはずである。しかしながら (c) は水の存在下に酸無水物環が開裂した場合、もはや (c) に復帰せず、より安定な γ -ラクトン (d) に転位することが考えられる。

Monomethylsawaranin の酸化で、まず油状物が生成し、これを熱水で処理することにより、鱗片状晶の monomethylnorsawaranonic acid が取得された事実と照合して、(3) 式がもつとも妥当性のある構造

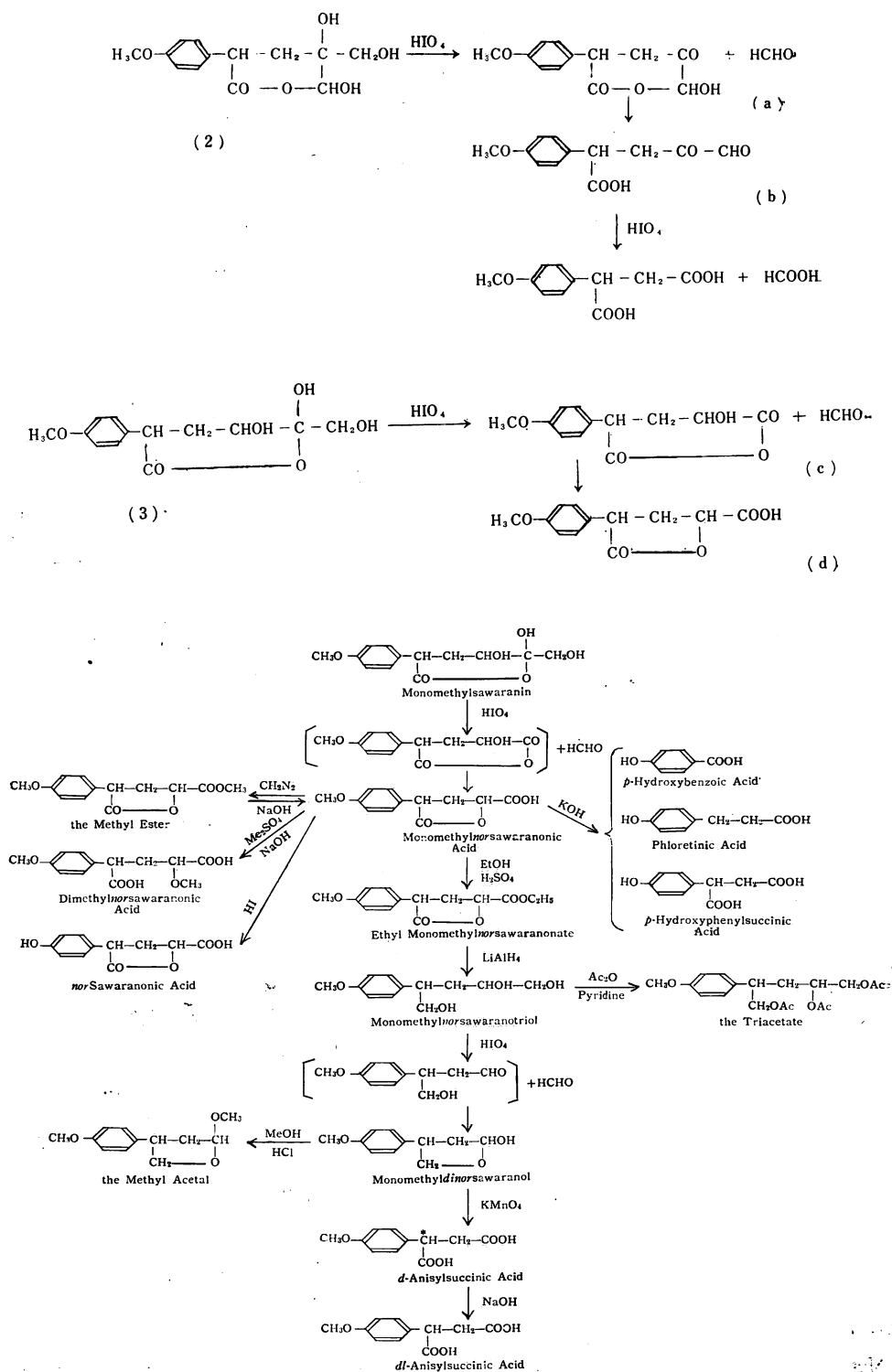


Fig. 8-11

と推定される。本式を採用して、第 8-10 図に示した誘導体ならびに分解生成物を検討すると、第 8-11 図に示すように、むじゆんなく説明することができる。

9. *iso*Propylidene-sawaranin の水素化アルミニウムリチウム還元

Sawaranin $C_{12}H_{14}O_6$ には、4 個の水酸基のほか、1 個のラクトンが存在するので、 $LiAlH_4$ 処理によるラクトン環の還元を試みた。Sawaranin および monomethylsawaranin がエーテルならびにテトラヒドロフランに難溶のため、懸垂状態で実施したが、いずれも大部分の原物質を回収するにすぎず、予想する反応生成物が得られなかつた。そこでテトラヒドロフランに可溶の *isopropylidene-sawaranin* および monomethyl-*isopropylidene-sawaranin* を還元し、後者より好収量で還元生成物 monomethyl-*isopropylidene-tetrahydrosawaranin* を結晶状に取得することができた。*iso*Propylidene-sawaranin の還元生成物は、無色粘稠のシラップで、炭水素分析値は、*isopropylidene-tetrahydrosawaranin* $C_{15}H_{22}O_6$ に一致する。Tetra-acetate をあたえるので、ラクトンがアルコールに還元されたことは明らかである。しかしながら、収率がひくく、結晶化できず精製が困難であつた。一方、monomethyl-*isopropylidene-tetrahydrosawaranin* は、mp. 59~60°C の無色柱状晶として得られ、炭水素分析値および結晶水測定値は、 $C_{16}H_{24}O_6 \cdot H_2O$ に一致した。本品を希酸で加水分解すると、脱イソプロピリデン化と同時に、1 分子の水がとれ、難溶性の無色針状晶 monomethylsawaranetriol I $C_{15}H_{18}O_5$, mp. 227~229°C(dec.) をあたえ、さらに速やかに異性化して、易溶性の無色柱状晶 monomethylsawaranetriol II, mp. 151.5~152.5°C となる。両者ともアシル化によつて tri-置換体をあたえる。これら triols の赤外線吸収スペクトルには、 1700 cm^{-1} 領域に νCO の吸収が認められず、triol II に対して水素化アルミニウムリチウム還元、過ヨウ素酸および四酢酸鉛酸化を試みたが、いずれも大部分の原物質を回収したにすぎなかつた。

9.1. *iso*Propylidene-sawaranin の水素化アルミニウムリチウム還元

還元生成物 *isopropylidene-tetrahydrosawaranin* は無色シラップ状で、種々手をつくしたが結晶化できなかつた。常法でアセチル化すると、無色油状の tetra-acetate をあたえた。しかしながら、アセトン中で *p*-トルエンスルホン酸を触媒として、イソプロピリデン化すると、mp. 211.5~213.5°C の無色針状晶をあたえ、分析値は、さらに 1 個のイソプロピリデン基が置換した di-*isopropylidene-tetrahydrosawaranin* $C_{18}H_{26}O_6$ に一致した。また希酸で処理すると、脱イソプロピリデン化と同時に、酸化重合し黒褐色樹脂状を呈するため、精査することができなかつた。

実 験

*iso*Propylidene-sawaranin 600 mg をテトラヒドロフラン-エーテル混液(5:1) 50 cc にとかし、 $LiAlH_4$ 1.5g を含むエーテル 100 cc 中に、1 時間にわたつて滴下攪拌した。2 時間反流した後、水を加えて、生成した付加物および過剰の試薬を分解し、希硫酸で酸性とした。分液漏斗に移して有機層を分別し、水層はテトラヒドロフラン-エーテル混液(1:2)(30 cc×2)で振出して有機層に合し、芒硝上で乾燥後、溶媒を留去すると、無色のシラップが残留した。エーテルにとかし、*n*-ヘキサンを加えて沈降させ、一度アルミナカラムを通した後、70°C で減圧乾燥して、無色粘稠物 360 mg を得た。

Found: C, 60.16; H, 7.58%.

Calcd. for $C_{15}H_{22}O_6$: C, 60.39; H, 7.43%.

(1) Tetra-acetate

無水磷酸上で減圧乾燥した試料 100 mg を、ピリジン 1 cc にとかし、無水酢酸 1.5 cc を加えて、一夜放置後、冷水に投入、析出した白色粘稠物をエーテルに転溶させ、重曹水、冷水で順次洗浄後、アルミナカラムを通し、エーテルを留去して無色粘稠物 95 mg を得た。無水磷酸上 70°C で 8 時間減圧乾燥したものの炭素分析値は、tetra-acetate に一致した。

Found: C, 59.21; H, 6.40%.

Calcd. for $C_{15}H_{18}O_6(COCH_3)_4$: C, 59.22; H, 6.48%.

(2) Di-isopropylidene-tetrahydrosawaranin

減圧下に乾燥した isopropylidene-tetrahydrosawaranin 200 mg を、アセトン 5 cc にとかし、*p*-トルエンスルホン酸 200 mg を加え、湯浴上に 4 時間反流した。反応液は次第に濃色となり、4 時間後には黒褐色となった。冷却後、5%炭酸ソーダ水溶液で弱アルカリ性とし、減圧下にアセトンを留去後、残査に少量の水を加え、エーテル (20 cc × 3) で振出した。エーテル溶液は一度アルミナカラムを通してから、エーテルを留去すると、黄白色結晶塊が得られた。希メタノールから再結晶して、無色針状晶, mp. 211.5~213.5°C (dec.), 40 mg を得た。分析値は $C_{15}H_{20}O_6$ ($C < \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$) に一致した。

Found: C, 63.70; H, 7.91%.

Calcd. for $C_{15}H_{20}O_6$: C, 63.88; H, 7.74%.

9.2. Monomethyl-isopropylidene-sawaranin の水素化アルミニウムリチウム還元

還元生成物は 1 分子の結晶水をもつ無色柱状晶 monomethyl-isopropylidene-tetrahydrosawaranin $C_{16}H_{24}O_6 \cdot H_2O$, mp. 59~60°C として得られ、減圧下無水磷酸上で乾燥すると、結晶形がこわれ、無色硝子状の無水物となり、希メタノールで処理すると、結晶水を復元する。希酸で加水分解すると、脱イソプロピリデン化と同時に脱水がおり、まず難溶性の無色針状晶 monomethylsawaranotriol I $C_{13}H_{18}O_5$, mp. 227~229°C (dec.) を析出し、そのまま酸処理を続行すると、異性化して易溶性の無色柱状晶 monomethylsawaranotriol II $C_{13}H_{18}O_5$, mp. 151.5~152.5°C をあたえた。前者からは triacetate が、後者からは, triacetate および tribenzoate が結晶状に得られた。

実 験

(1) 水素化アルミニウムリチウム還元

Monomethyl-isopropylidene-sawaranin 1 g をテトラヒドロフラン-エーテル混液 (1:2) 100 cc にとかし、 $LiAlH_4$ 2 g をふくむエーテル 50 cc 中に、1 時間にわたって滴下後、2 時間反流し、氷冷下に希硫酸および水を加えて、付加物および過剰の試薬を分解した。有機層を分別し、水層はテトラヒドロフラン-エー

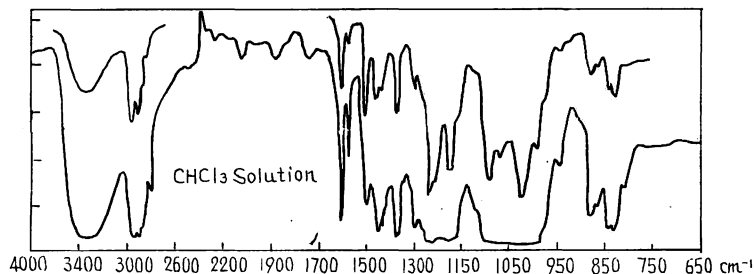


Fig. 9-1 I. R. spectrum of monomethyl-isopropylidene-tetrahydrosawaranin.

ル混液 (1:4) で振出して、有機層に合した。芒硝で乾燥後、溶媒を留去すると、無色粘稠物が残留した。希メタノールから数回再結晶すると、無色板状晶, mp. 59~60°C, 760 mg が得られた。

Found: C, 58.27; H, 7.64; H₂O 5.52%.

Calcd. for C₁₆H₂₄O₆·H₂O: C, 58.17; H, 7.93; H₂O, 5.45%.

赤外線吸収スペクトルは、第 9-1 図に示した。無水磷酸上、減圧下に乾燥すると、無色硝子状となり、希メタノールで処理すると、mp. 59~60°C の 1 水化物に還元した。無水物の分析値は、C₁₆H₂₄O₆ に一致した。

Found: C, 61.55; H, 7.77%.

Calcd. for C₁₆H₂₄O₆: C, 61.52; H, 7.75%.

(2) 加水分解

(i) Monomethylsawaranotriol I

mp. 59~60°C の還元生成物 500 mg を、5%の硫酸をふくむ希メタノール 5 cc にとかし、沸騰水浴上で反流した。反応液はしだいに黄変し、20分後、針状晶を析出しはじめる。40分後、汙取し数回水で洗浄後、大量の熱ジオキサンから再結晶して、無色針状晶, mp. 227~229°C(dec.) の triol I, 180 mg が得られた。本品は熱時、ジオキサンにやや可溶で、水、その他通常の有機溶剤には、熱時においてもきわめて難溶である。赤外線吸収スペクトルを、第 9-2 図に示した。

Found: C, 61.27; H, 6.92%.

Calcd. for C₁₃H₁₈O₃: C, 61.40; H, 7.14%.

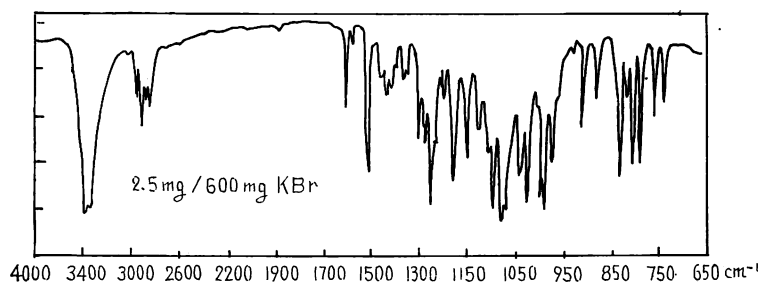


Fig. 9-2 I.R. spectrum of monomethylsawaranotriol I.

ピリジン-無水酢酸でアセチル化し、生成物を希メタノールから再結晶すると、無色針状晶, mp. 87~89°C の triacetate I が得られた。

Found: C, 60.11; H, 6.20%.

Calcd. for C₁₃H₁₅O₅(COCH₃)₃: C, 59.99; H, 6.36%.

(ii) Monomethylsawaranotriol II

mp. 59~60°C の還元生成物 1 g を、5%の硫酸をふくむ 50%メタノール 10 cc 中で反流し、30分後析出した針状晶 triol I を汉取することなく、そのまま加熱を続行すると、1時間後、結晶は溶解しはじめ、3時間後に黄褐色の透明溶液となつた。冷却後 5%炭酸ソーダ水溶液で中和し、酢酸エチル (20 cc × 3) で振出し、水洗後、芒硝上で乾燥して、溶媒を留去すると、黄色油状物を残留した。一夜放置すると固化したので、希メタノールから数回再結晶すると、無色板状晶, mp. 151.5~152.5°C, 620 mg が得られた。

本品は前記 triol I と異なり、冷水および炭化水素系溶剤以外の通常有機溶剤に可溶である。赤外線吸収スペクトルを、第 9-3 図に示した。

Found: C, 61.40; H, 7.12%.

Calcd. for $C_{13}H_{18}O_5$: C, 61.40; H, 7.14%.

(a) Triacetate II

Triol II, 100 mg をピリジン-無水酢酸でアセチル化し、生成物をメタノールから再結晶して mp. 178~179°C の無色柱状晶 60 mg を得た。分析値は triacetate に一致した。

Found: C, 59.96; H, 6.15%.

Calcd. for $C_{13}H_{15}O_5(COCH_3)_3$: C, 59.99; H, 6.36%.

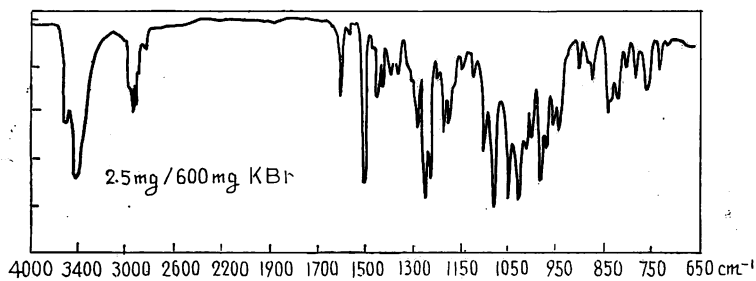


Fig. 9-3 I.R. spectrum of monomethylsawaranotriol II.

(b) Tribenzoate II

Triol II, 100 mg をピリジン 2 cc にとかし、塩化ベンゾイル 2 cc を加え、密栓して 70°C に 30 分間あたためた後、室温に一夜放置した。反応液を水中に投入して、はげしく攪拌し、析出した油状物を少量のメタノールにあたためてとかし、水を加えて放置し、析出した油状物をエーテルにとり、5%炭酸ソーダ、ついで冷水で洗浄後、溶媒を留去すると、淡黄色の油状物となり、固化しないので、150°C/0.5 mm で未分解の試薬を留去し、残査をベンゼンにとかし、アルミナカラムを通して得た無色溶液を留去し、残査を熱メタノールから数回再結晶すると、白色結晶性粉末 35 mg を得た。本品は 99°C で熔融し、120°C でメニスカスを形成した。分析値は tribenzoate に一致した。

Found: C, 71.95; H, 5.69%.

Calcd. for $C_{13}H_{15}O_5(COC_6H_5)_3$: C, 72.07; H, 5.34%.

9.3. 摘要および考察

isoPropylidene-sawaranin および monomethyl-isopropylidene-sawaranin は、 $LiAlH_4$ 処理により、ラクトン環が開裂還元されて、それぞれ 2 個の水酸基が新生し、isopropylidene-tetrahydrosawaranin (tetraol) および monomethyl-isopropylidene-tetrahydrosawaranin (triol) をあたえた。この事実は、sawaranin のラクトール水酸基が、イソプロピリデン環形成にあずかっていることを推定させる。もしラクトール水酸基が環形成にあずかっていないとすれば、 $LiAlH_4$ 還元によりラクトン環が開裂した際、同一炭素上に 2 個の水酸基が生成し、当然脱水その他の脱離反応がおこり、上記の tetraol および triol は、不飽和 diol および mono-ol とならなければならない。またイソプロピリデン環形成にあずかる他の 1 個は、おそらく反応性の大きい末端の第 1 級水酸基と考えられる。なぜならば、monomethyl-isopropyl-

dene-tetrahydrosawaraninを希酸中で加水分解すると、脱イソプロピリデン化と同時に、1分子の水が脱離した難溶性の monomethylsawaranotriol I を経て、速やかに異性化し、易溶性の monomethylsawaranotriol II をあたえるからである。これら一連の実験を図示すると、第9-4図のようになる。

この結果を、第8章第9節で提示したsawaraninの構造によつて考察すると、第9-5図に示すように、isopropylidene-sawaranin および monomethyl-isopropylidene-sawaranin は、それぞれ(a)および(b)式で表わされ、 LiAlH_4 還元で生成する isopropylidene-tetrahydrosawaranin および monomethyl-isopropylidene-tetrahydrosawaranin は、(c)、(d)、となるはずである。(d)は希酸による加水分解で、脱イソプロピリデン化されると、(e)を経て脱水し、dioxyacetone(f)を生成すると考えられる。しかるに、生成物 monomethylsawaranotriol I および IIの赤外線吸収スペクトルは、 1700 cm^{-1} 領域に νCO の吸収が観察されない。また triol II は、過ヨウ素酸、四酢酸鉛による酸化、および LiAlH_4 による還元等の

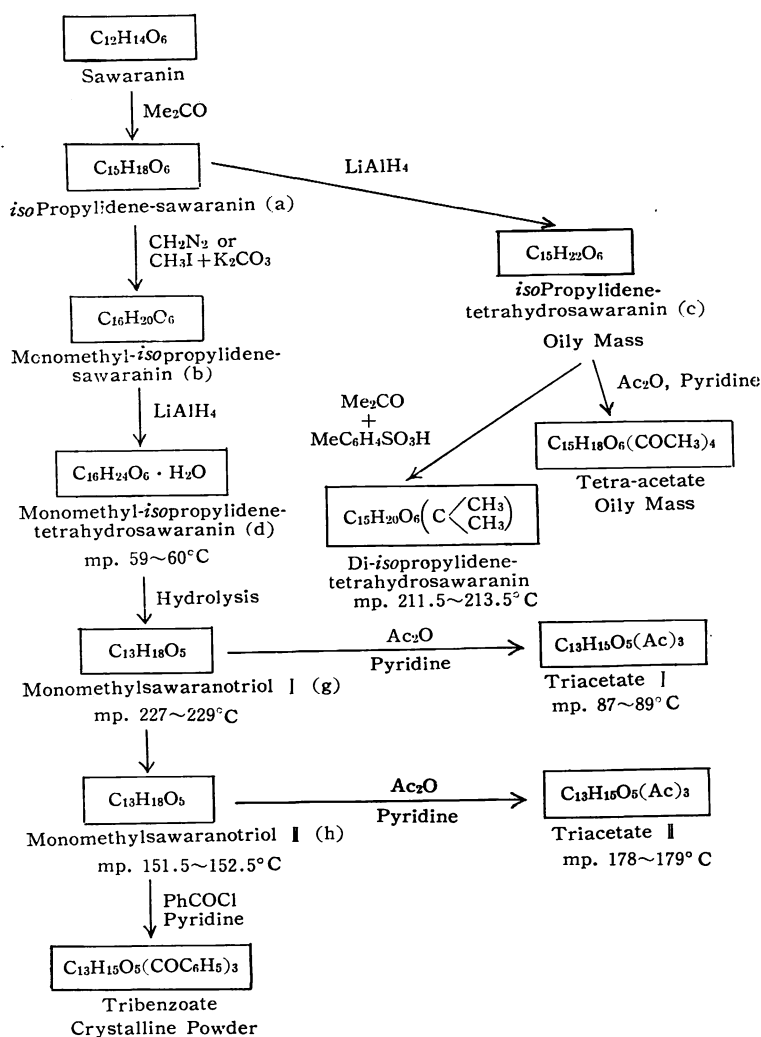


Fig. 9-4

処理に抵抗し、いずれも大部分の原物質を回収するにすぎなかつた。triol I は各種溶媒に難溶のため、この酸化および還元処理は遂行できなかつたが、これらを考慮すると、triol I は fructose においてみられる pyranose 環 (g) を形成するため、 νCO の吸収を示さないと推定される。triol II は νOH の吸収が、 $3530(\text{m})$, $3430(\text{s})\text{ cm}^{-1}$ を示し、triol I [$3400(\text{s})$, $3350(\text{s})\text{ cm}^{-1}$] との相違から、(g) がさらに転位して (h) となり、過ヨウ素酸、 LiAlH_4 処理等に抵抗したものと推定して、現在の知見はむじゅんなく説明せられる。しかしながら、これらの点については、さらに詳細な研究を行なつて確認されなければならない。

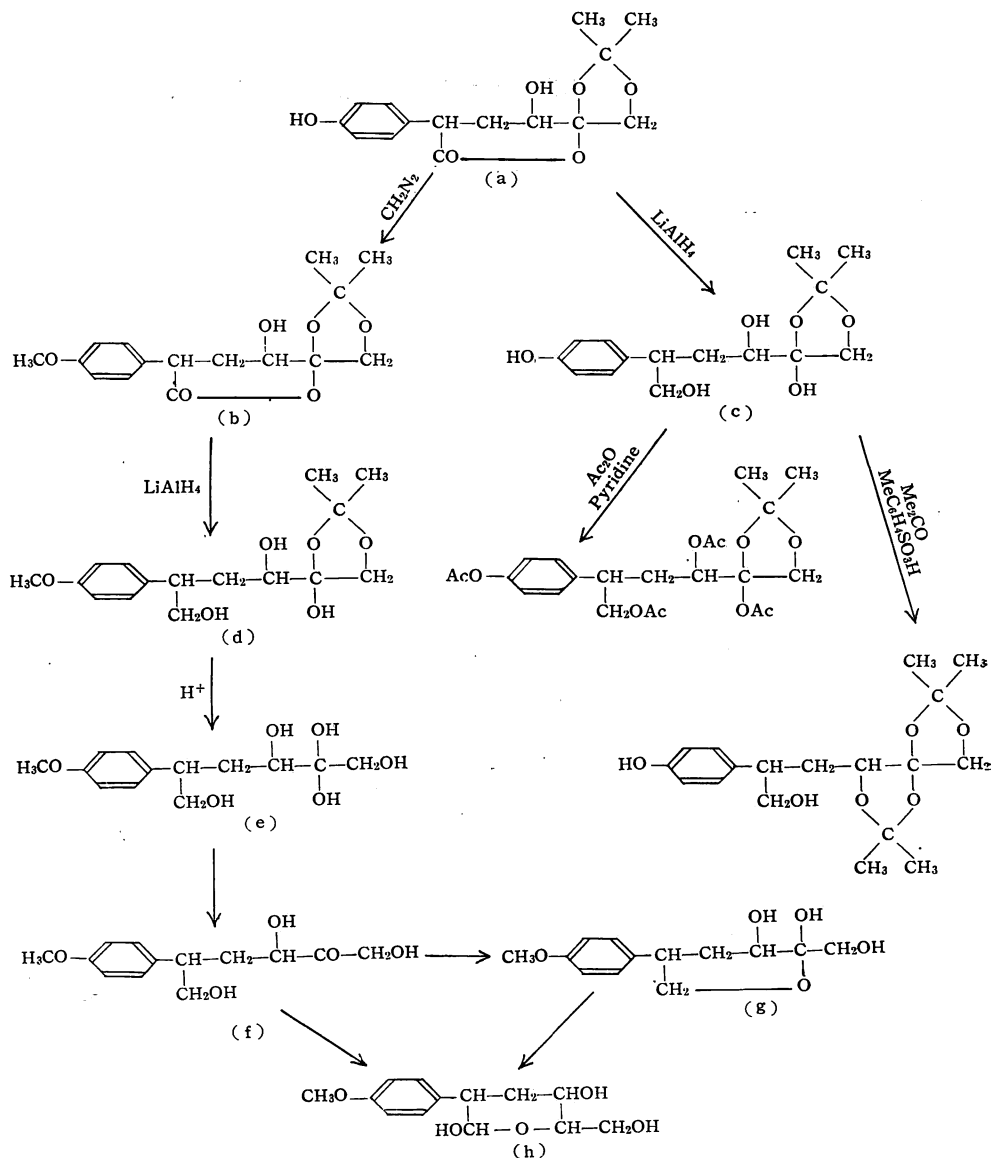


Fig. 9-5

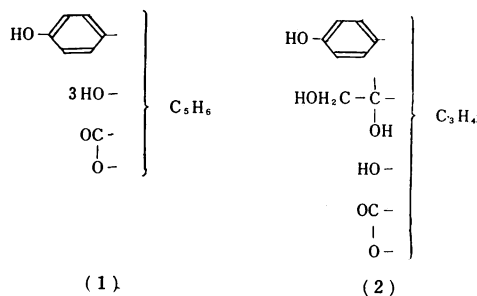
10. Sawaranin の構造

サワラ心材から得られた 1 新フェノール性物質 sawaranin は、元素分析の結果、 $C_6H_7O_3$ の元素組成に一致し、秋谷法、アルカリ滴定およびアセチル誘導体の RAST 法による分子量測定値から、 $C_{12}H_{14}O_6$ の分子式が設定された。

Sawaranin が熱時アルカリを消費し、I. R. $\lambda_{\max}^{KBr}$ $1754(s)cm^{-1}$ の νCO を示すことから、ラクトン環の存在が推定され、また常法により、アセチル化およびベンゾイル化を行なうと、それぞれ tetra-acetate $C_{12}H_{10}O_6(COCH_3)_4$, tetrabenzoate $C_{12}H_{10}O_6(COC_6H_5)_4$ をあたえるので、4 個の水酸基の存在が確認された。さらに、その水溶液がジアゾ試薬によつて赤色を呈し、塩化第二鉄で呈色しないこと、U. V. $\lambda_{\max}^{MeOH}$ $279 m\mu$, I. R. $\lambda_{\max}^{KBr}$ $3012, 1617, 1602, 1517(phenyl); 1208, 1002, 838(p\text{-substituted phenyl}); 1405, 1269, 1180 (phenol)cm^{-1}$ の各吸収を示すことから、*p*-hydroxyphenyl 核の存在が推定された。

このことは sawaranin をアセトン中、炭酸カリウム存在下に、ジメチル硫酸を用いてメチル化すると、ジアゾ反応陰性の monomethyl ether $C_{12}H_{13}O_5(OCH_3)$ を生成し、その過マンガン酸カリ酸化で、anisic acid が取得されたことから確認された。したがつて sawaranin の 6 個の酸素は、2 個がラクトン、1 個がフェノール性水酸基、3 個がアルコール性水酸基を形成し、sawaranin の部分構造式は(1)のようにならわすことができる。

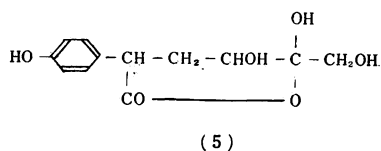
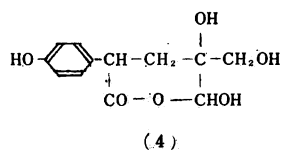
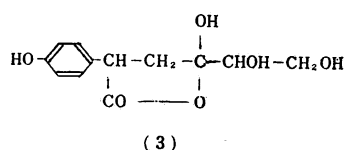
Sawaranin は過ヨウ素酸を消費して、formaldehyde をあたえ、またイソプロピリデン誘導体 $C_{12}H_{12}O_6(C_3H_6)$ を形成するので、3 個のアルコール性水酸基中、少なくとも 2 個は α -glycol として分子の末端位に存在し、(1)は(2)のようにならわされる。



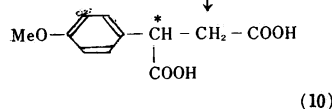
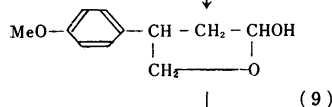
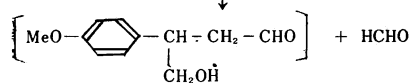
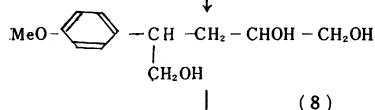
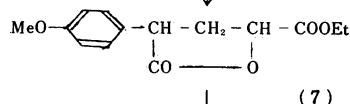
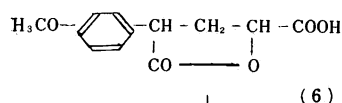
次に sawaranin および monomethylsawaranin

のアルカリ熔融によつて、それぞれ *p*-hydroxybenzoic acid, phloretic acid, (*p*-hydroxyphenyl succinic acid) および (anisic acid), β -anisylpropionic acid, *dl*-anisylsuccinic acid が取得された。() を付した物質は結晶状に分離されず、ペーパー・クロマトグラフィによつて、その生成を推定したものである。これらの succinic acid 誘導体の取得から、sawaranin に対して、次の 3 種 (3)~(5) の構造が推定され、sawaranin の FEHLING 溶液およびアンモニア性銀液に対する還元性ならびにアルカリに対する不安定性は、これらのラクトール構造から説明される。

Sawaranin の過ヨウ素酸々化では、前述のように、formaldehyde の生成が確認されたが、他の fragments は、樹脂状に酸化重合し、結晶状に分離できなかったけれども、monomethyl ether $C_{13}H_{16}O_6$ を同様処理すると、それぞれ 1 モル弱の formaldehyde および無色油状物質を生成し、後者を熱水で処理すると、monomethyl *norsawaranonic acid* $C_{12}H_{12}O_5$ が得られた。本品はアシル化を受けず、カルボニル試薬とも反応せず、その I. R. $\lambda_{\max}^{KBr}$ は、1758(lactone), 1736(carboxylic acid) に νCO の吸収を示した。その滴定値ならびに銀塩 $C_{12}H_{11}O_5Ag$, monomethyl ester $C_{13}H_{14}O_5$, monoethyl ester $C_{14}H_{16}O_5$, mono-*p*-bromophenacyl ester $C_{20}H_{17}O_6Br$ の調製またジメチル硫酸-苛性ソーダによる反覆メチル化を行なつて、methoxydicarboxylic acid (dimethyl *norsawaranonic acid*) を得、カルボキシル基およびラクトンの存

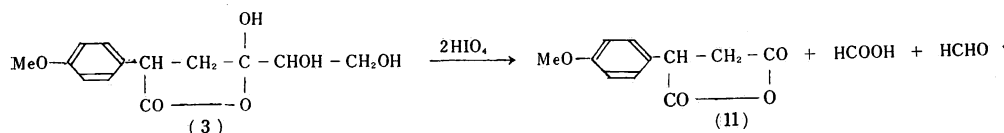


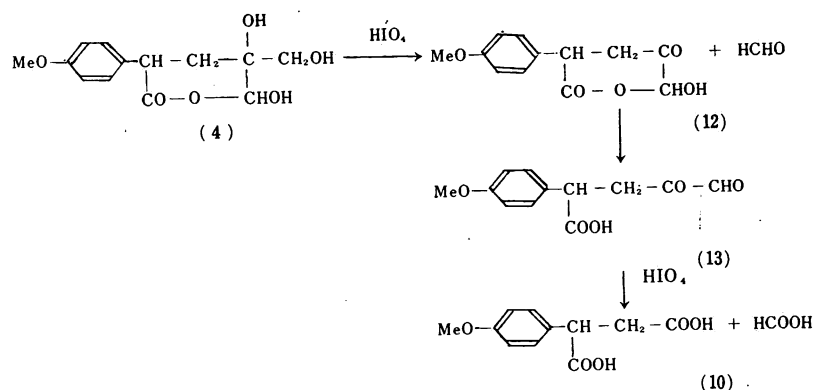
在を確認した。さらにアルカリ熔融によつて、*p*-hydroxybenzoic acid, (phloretic acid), (*p*-hydroxy-



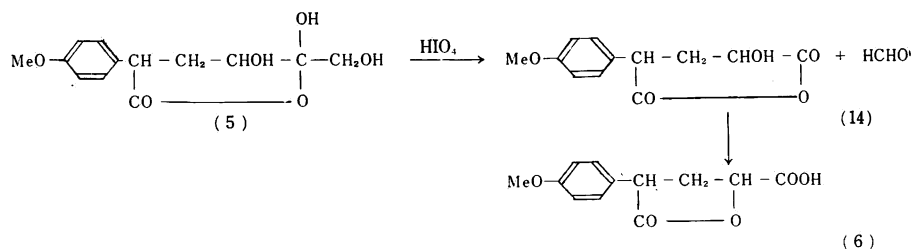
phenylsuccinic acid) が得られた。これらの結果から、本品は α -anisyl- γ -hydroxyglutaric γ -lactone (6) と推定された。この構造は、次のようにして確認された。すなわち、ethyl ester (7) の LiAlH_4 還元を行ない、monomethylnorsawaranetriol $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (8) を取得し、再度過ヨウ素酸々化して、それぞれ1モルの formaldehyde と monomethyldinorsawaranol $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_8$ を得た。この *dinor*-product の I. R. $\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ は $2820, 1100 \text{ cm}^{-1}$ にアセタールに由来すると推定される吸収を示し、 1700 cm^{-1} 領域に νCO 吸収が観察されないことから、(9) の hemiacetal 構造をもつものと考えられた。このことは常温下に無水メタノール中で乾燥塩化水素処理すると、methyl acetal をあたえることから確認された。この hemiacetal は計算量の過マンガン酸カリを用いて、中性下に軽く酸化すると、*d*-anisylsuccinic acid (10) をあたえ、アルカリ中でラセミ化して、合成 *dl*-acid と比較して同定された。この結果、monomethylnorsawaranonic acid が (6) の構造をもつことは確実となつた。

本 γ -lactonic acid の取得を、先に提示した sawaranin の3種の構造式について考察すると、monomethylsawaranin の過ヨウ素酸々化において、(3)は2モルの試薬を消費して、formaldehyde, formic acid および C_{11} 化合物 anisylsuccinic anhydride (11) をあたえ、(4)式は1モルの試薬を消費して、formaldehyde および ketolactol (12) もしくは ketoaldehyde (13) を生成し、さらに酸化が進行したと仮定すれば、anisylsuccinic acid (10) と formic acid をあたえなければならない。したがつて、これらは、monome-

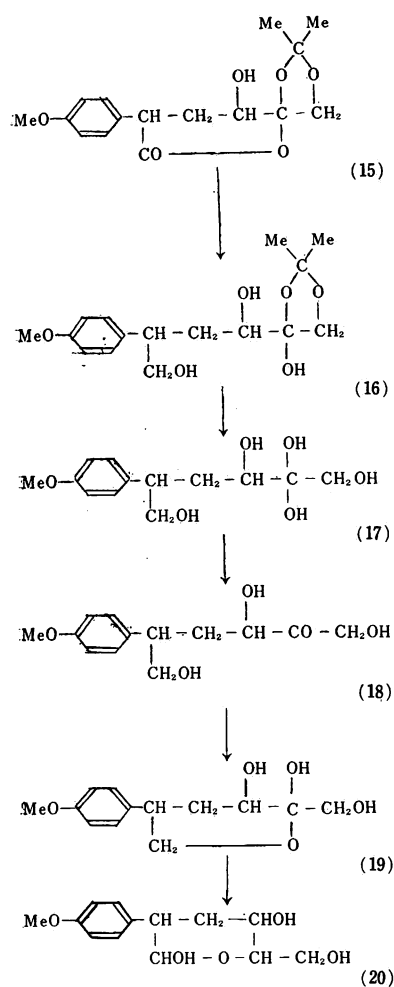




hylsawaranin の glycol 開裂実験において、前述のように formaldehyde とともに、lactonic acid (6) が得られた関係を説明し得ない。次に (5) においては、試薬 1 モルを消費し formaldehyde と acid anhydride $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (14) をあたえねばならない。しかしながら、(14) は水の存在下に、acid anhydride ring が開裂した場合、より安定な γ -lactone (6) に移行することが考えられる。Monomethylsawaranin が過ヨウ素酸により、まず油状物をあたえ、その熱水処理により lactonic acid が取得された事実と照合して、(5) が最も妥当性のある構造と推定された。



さらに isopropylidene-sawaranin $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_6$ および monomethyl-isopropylidene-sawaranin $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_6$ は、 LiAlH_4 還元により、それぞれ 2 個の水酸基が新生した isopropylidene-tetrahydrosawaranin $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_6$ および monomethyl-isopropylidene-tetrahydrosawaranin $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6$ (16) をあたえ、(16) は希酸による加水分解で、脱イソプロピリデン化と同時に、1 分子の水が脱離した難溶性の monomethylsawaranotriol I, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_5$ を経て、速やかに異性化し、易溶性の monomethylsawaranotriol II, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_5$ をあたえた。このことから、sawaranin のラクトール基が再確認され、またラクトール水酸基がイソプロピリデン環形成にあずかっていることが明らかとなった。Triol I および triol II の I. R. $\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ は 1700 cm^{-1} 領域に νCO 吸収を示さず、また triol II は過ヨウ素酸、四酢酸鉛酸化および LiAlH_4 還元等の処理に抵抗した。Triol I は各種溶剤に難溶のため、これらの処理は行なえなかつたが、この結果を sawaranin の推定式 (5) によつて考察すると、イソプロピリデン基の脱離により (17) を経て脱水し、生成した dioxyacetone (18) が pyranose ring (19) を形成し、(monomethylsawaranotriol I, I. R. $\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ νOH : $3400, 3350\text{ cm}^{-1}$)、これがさらに H^+ よつて、hemiacetal (20) (monomethylsawaranotriol II, I. R. $\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ νOH : $3530, 3430\text{ cm}^{-1}$) に転位したと考えれば、現在の知見は矛盾なく説明される。しかしながら、これら triol I および II の細部構造については、さらに詳細な研究を行なつて確認されねばならない。



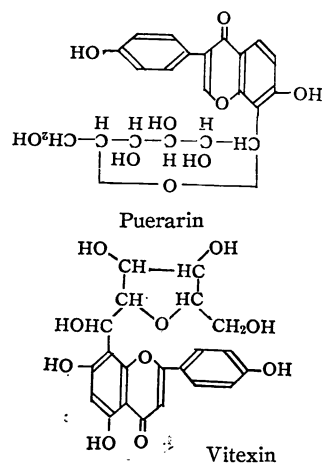
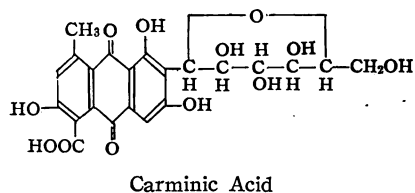
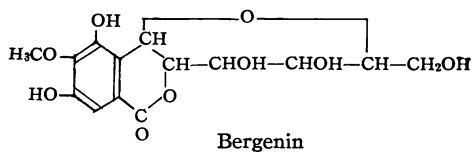
本研究において、調製した sawaranin の誘導体および分解生成物の関係図を、第10-1図に示した。以上の実験結果により、sawaranin の化学構造は、2,3-desoxy-2-(*p*-hydroxyphenyl)-5-hydroxyhexonic δ -lactone (5) と推定される。その立体配位に関しては明らかでないが、このような特殊構造の物質は、天然物に見いだされた例はない。南アフリカ産の *Leucodendron* sp. の葉から分離された leucodrin $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_8$ ⁽¹⁴¹⁾⁽¹⁴⁵⁾⁽¹⁴⁶⁾ は、*p*-hydroxyphenyl 核の側鎖にラクトンおよび水酸基をもつことが知られているが、構造未定である。

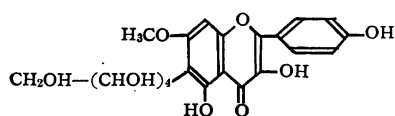
アルコールあるいはフェノールと、糖のアルデヒド基がグルコシド結合したいわゆる配糖体は、自然界に広く分布し、多数の物質が知られている。樹体内においては、花⁽¹⁴⁷⁾葉⁽²³⁾⁽¹⁴⁸⁾などの生活機能の旺盛な部分に主として存在し、心材のような最終代謝物を集積すると考えられる部分にはまれである。糖とフェノールが直接炭素原子間で結合した C-glucosyl 化合物も、天然にまれに存在し、注目されていたが、その特殊性のため数年前まで、構造未定のものが大部分であつた。最近実験技術の進展とともに、L. J. HAYNES, A. ROBERTSON らによつて再検討され、数種の構造が確定された。現在までに、天然に見いだされた C-glucosyl 化合物は第10-1表に示した8種である。

Sawaranin は側鎖を hexonic acid の変型と考えれば、C-glucosyl 化合物とみなすことができる。既知 C-glucosyl 化合物は、すべて糖残基の末端(1の位置)が結合にあずかっているが、sawaranin においては、2の位置でフェニール核と炭素結合し、この点においても特異である。C-glucosyl 化合物の生成機構については、L. J. HAYNES らの suggestion⁽¹⁶⁴⁾ があるが、まだ十分明らかでなく、その生理的意義の解明とともに、今後の研究にまたねばならない。

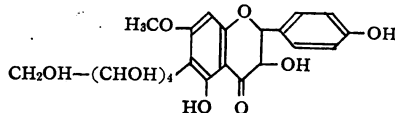
Table 10-1 Naturally occurring C-glucosyl compounds.

C-Glucosyl compound	Source	Aglycon
Bergenin ^{149)~158)}	<i>Saxifraga crassifolia</i> (rhizome) <i>Corylopsis spicata</i> (bark) <i>Mallotus japonicus</i> (bark) <i>Shorea leprosula</i> (heartwood) <i>Caesalpinia digyna</i> (root)	Isocoumarin
Barbaloin ^{159)~161)}	<i>Aloe ferox</i> , <i>Aloe perryi</i> <i>Aloe uera</i> , etc.	Xanthone
Homonataloin ¹⁶²⁾	Natal Aloes.	Xanthone
Carminic acid ¹⁶³⁾¹⁶⁴⁾	<i>Dactylopius Coccus Costa</i>	Anthraquinone
Puerarin ¹⁶⁵⁾	<i>Pueraria Thunbergiana</i> } <i>P. pseudo-hirsuta</i> } (root) <i>P. Thomsonii</i> }	Isoflavone
Vitexin ^{166)~170)}	<i>Vitex lucens</i> (wood, bark) <i>Saponaria officinalis</i> <i>Hybiscus syriacus</i> <i>Hordeum vulgare</i>	Flavone
Keyakinin ¹⁰⁵⁾	<i>Zelkova serrata</i> (wood, bark)	Flavonol
Keyakinol ¹⁰⁵⁾	<i>Zelkova serrata</i> (wood, bark)	Flavanonol

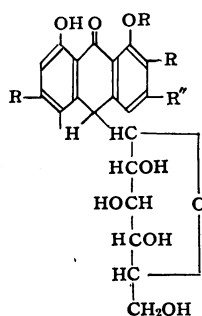




Keyakinin



Keyakinol

Barbaloin ($R, R' = H; R'' = CH_2OH$)Homonataloin ($R = CH_3; R' = OH; R'' = H$)

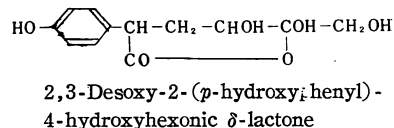
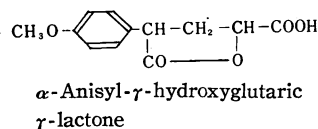
総 括

ヒノキ属 (*Chamaecyparis*) に属する樹木は、世界に7種存在する。亜種を含めても10数種にすぎないが、有用性ならびに蓄積量に関しては針葉樹中大きな地位を占め、なかでもわが国のヒノキ (*Ch. obtusa*), サワラ (*Ch. pisifera*) は、木曾五木のうちに数えられ、古来その撫育に力が注がれた。したがって蓄積も多く、構築ならびに器具材として広く用いられている。特にヒノキ材は、その強大な耐朽性および材質的に優秀なため、重用され、その材質および化学成分に関する研究も、相当数報告されている。これに対して同属のサワラ材は、ヒノキにくらべて、材質が軽軟脆弱で、耐朽力がひくく、しかも生育中に、しばしば心材腐朽菌に侵害されて、空洞を生じていることが多い。したがって、建築・土木用材としては劣るけれども、反面、きわめて通直に割裂し、また水湿に強いため、主としてあまり強度を必要としない器具材、箱材として用いられ、特に屋根材、水桶、風呂桶などに賞用されている。耐朽性ならびに植物分類学に密接な関係をもつと考えられる材の抽出成分に関しては、いままでヒノキ属の材においては、ヒノキからリグナンの1種、hinokinin、台湾ヒノキ (*Ch. taiwanensis*), white cedar (*Ch. thyoides*) からトロポロン誘導体、thujaplicin 類、yellow cedar (*Ch. nootkatensis*) からセスキテルペン系トロポロン、nootkatin 等が分離され、後2者は腐朽菌に対する強力な抗生物質として重要視され、材の耐朽性に関連して考察されているほか、精油成分、遊離単糖類についても、いくつかの報告がある。しかしながら、サワラ材については、その精油成分検索の結果、cadinene, cadinol 等のセスキテルペンの存在が報告されているにすぎず、その心材抽出成分の検討は、分類学的な興味のみならず、耐朽性その他の材質解明のための一手段と考えられるので、著者は本研究に着手した。

まず、サワラ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した結果、1種のフェノール性物質の存在が判明した。そこで、このフェノールの分離を企図し、多量の心材粉をメタノール抽出し、その熱水可溶部から mp. 226~227°C (dec.) の無色針状晶として、単離することができた。収率は0.01~0.11%であつた。この際、蠟状物質、シユウ酸水素カリウム、*l*-アラビノースがともに結晶状に得られた。

このフェノール性物質は、一般理化学的性状を検討した結果、文献未記載の新物質と考えられるので、sawaranin と命名し、その化学構造解明を試みた。すなわち、酸処理によつて配糖体でないことを確かめ、分子量測定、元素分析等の結果から sawaranin の分子式を $C_{12}H_{14}O_6$ と決定した。さらに紫外線および赤

外線吸収スペクトルの解析, ならびにアセチル化, ベンゾイル化, メチル化, イソプロピリデン化等を行なつて, 各種誘導体を調製して, それらの分析値および性状に対する考察から, sawaranin がその分子中にラクトン1個, フェノール性水酸基1個, アルコール性水酸基3個を有し, 水酸基の1部が α -glycol 型をなすラクトール化合物と推定した。つづいて sawaranin および, その monomethyl ether のアルカリ熔融を実施し, *p*-hydroxybenzoic acid, phloretic acid, ならびに β -anisylpropionic acid, anisylsuccinic acid をそれぞれ分離確認した。また monomethyl ether の過マンガン酸カリ酸化により, anisic acid を取得した。これらの結果から, sawaranin は 2,3-desoxy-2-(*p*-hydroxyphenyl)-hexonic lactol の構造をもつものと考えられた。さらにラクトール環の結合位置をたしかめるため, monomethyl ether の過ヨウ素酸々化を行ない, それぞれ1モル弱の formaldehyde と lactonic acid を取得し, 後者は各種誘導体の調製, アルカリ熔融分解生成物の検索, および赤外線吸収スペクトルの解析等から, α -anisyl- γ -hydroxyglutaric γ -lactone と推定し, その ethyl ester を順次, 水素化アルミニウムリチウム還元, 過ヨウ素酸々化, 過マンガン酸カリ酸化, ラセミ化して, *dl*-anisylsuccinic acid に誘導して確認した。この結果, sawaranin は 2,3-desoxy-2-(*p*-hydroxyphenyl)-4-hydroxyhexonic δ -lactone と推定された。さらに, isopropylidene 誘導体類の水素化アルミニウムリチウム還元を行なつて, 生成物を検討し, ラクトール環の存在を再確認した。



Sawaranin はその側鎖を, hexonic acid の変型と考えれば, 現在天然に8種知られ, その特殊性が注目されている C-glucosyl 化合物とみなすことができる。既知 C-glucosyl 化合物は, すべて糖残基が, その1の位置でフェニール核と結合しているが, sawaranin においては, 2の位置が結合に関与し, 糖残基構造の特殊性とともに, きわめて特異な物質といふことができる。

Sawaranin の分離操作にともない, 石油エーテル可溶部から, 蠟状物質が結晶状に分離され, 少量のため精査できなかったが, 酸化実験の結果, estolide と推定された。このことはサワラ材の水湿に対する強い耐久性と関連して興味ぶかい。estolide は針葉樹の葉蠟成分として広く分布し, 顕著な撥水作用をもっているが, 材中に見いだされた例は, これがはじめてと考えられる。

また sawaranin の分離母液から, シュウ酸水素カリウムおよび L-アラビノースが結晶状に取得され, 元素分析ならびに誘導体を製して同定確認した。さらに, アラビノース以外の遊離糖類をペーパー・クロマトグラフィにより検索した結果, キシロース, グルコース, ガラクトースが検出された。これらは各種針葉樹の材中に存在することが, すでに知られている。次に, 数種のヒノキ科植物(Cupressaceae)の心材から分離され, その特殊構造および特異な生理作用が注目されているトロポノイドを, ペーパー・クロマトグラフィによつて検索したが, 全く陰性であつた。耐朽性は, 種々の因子の総合的結果として判断されるべきであるが, サワラ材の耐朽性は比較的ひくく, 立木中でもしばしば心材腐朽菌に侵害され, 空洞を生じていることが多いので, フェノール成分としての sawaranin の抗生作用は皆無か, あるいは微弱であろうと推定された。

現在まで確認されたヒノキ属心材の抽出成分は, 種によつて全く独自の物質をふくみ, わずかに thujaplicin 類, carvacrol 類, cadinol 等が, ある種間に共通して見いだされたにすぎず, 他の針葉樹たとえ

ば、マツ属、カラマツ属のような属間の統一性はみられない。しかしながら反面、種間の指標成分としては有用であり、特に sawaranin は、簡単なペーパー・クロマトグラフィにより検出され、少量の試料で、他種との識別を行なうことができる。

文 献

- 1) ERDTMAN, H. : Biochemistry of Wood (KRATZL & BILLEK), 1, (1959).
- 2) RUDMAN, P., DA COSTA, E. W. B. : J. Inst. Wood Sci., 3 (1959), p. 1.
- 3) NARAYANAMURTI, D. : Holz als Roh- u. Werkstoff, 15 (1957), p. 370.
- 4) 伊藤 : 日林誌, 34 (1952), p. 42.
- 5) 西田・伊藤・近藤 : パルプ及紙工業雑誌, 6 (1952), p. 261.
- 6) 近藤・伊藤 : 林試研究報告, 78 (1955), p. 73.
- 7) 近藤・伊藤・三好 : ibid., 78 (1955), p. 79.
- 8) 近藤・伊藤・三好 : 農化, 29 (1955), p. 110.
- 9) 林 : 林試研究報告, 48 (1951), p. 203.
- 10) 内田 : 工化, 19 (1916), p. 626.
- 11) 慶松・石黒 : 薬誌, 55 (1935), p. 45.
- 12) 慶松・石黒 : ibid., 56 (1936), p. 19.
- 13) HARWORTH, R. D., KELLY, W. : J. Chem. Soc., (1936), p. 745.
- 14) HARWORTH, R. D., WOODCOCK, D. : ibid., (1938), p. 1985.
- 15) 福井・近藤 : 薬誌, 59 (1939), p. 116.
- 16) 奥田 : ibid., 73 (1935), p. 9.
- 17) 津田 : 日林誌, 36 (1926), p. 32.
- 18) 三浦・青山・五十嵐 : 東大演習林報告, 15 (1931), p. 6.
- 19) 松南・磯 : 日本化学総覧 (I), 1 (1927), p. 173.
- 20) 中塚・広瀬 : 日林誌, 37 (1955), p. 452.
- 21) ERDTMAN, H., VORBRÜGGEN, H. : Acta Chem. Scand., 14 (1960), p. 2161.
- 22) 内田 : 工化, 31 (1928), p. 612.
- 23) 長谷川・中村・鶴野 : 日林誌, 37 (1955), p. 488.
- 24) 刈米・渡辺・門脇 : 薬誌, 72 (1952), p. 11.
- 25) BATE-SMITH, E. C., SWAIN, T. : Chem. & Ind., (1960), p. 1132.
- 26) FARMER, R. H., CAMBELL, W. G. : J. Chem. Soc. Ind., 67 (1948), p. 233.
- 27) KING, F. E., JONES, G. : J. Chem. Soc., (1955), p. 658.
- 28) 近藤 : 木材工業, 15 (1960), p. 106.
- 29) BRIGGS, L. H., CAMBIE, R. C., SEELYE, R. N., WARTH, A. D. : Tetrahedron, 7 (1959),, p. 270.
- 30) 近藤・伊藤・須田 : 農化, 30 (1956), p. 717.
- 31) KURTH, F. E., HARRIS, G. C. : Wood Chemistry (WEISE & JOHN), 2nd. Ed., 1 (1952), p. 548, 590.
- 32) KING, F. E., JURD, L. : J. Chem. Soc., (1953), p. 1192.
- 33) KONDO, T., IMAMURA, H., SUDA, M. : Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, 23 (1959), p. 233.
- 34) ZAVARIN, E., ANDERSON, A. B. : J. Org. Chem., 21 (1956), p. 332.
- 35) ZAVARIN, E., ANDERSON, A. B., SMITH, R. M. : ibid., 26 (1961), p. 173.
- 36) 中塚・広瀬 : 木材誌, 4 (1958), p. 26.
- 37) 近藤・伊藤・須田 : 農化, 32 (1958), p. 1.
- 38) 卯尾田・福島・近藤 : ibid., 19 (1943), p. 467.
- 39) KONDO, T. : J. Fac. Agr. Kyushu Univ., 10 (1951), p. 79.

- 40) 長谷川：日林誌, **40** (1958), p. 111.
- 41) KING, F.E., HESLEY, J.R., KING, T.J. : J. Chem. Soc., (1954), p. 1392.
- 42) 近藤・古沢：農化, **29** (1955), p. 952.
- 43) 長谷川・三好：日林誌, **42** (1960), p. 222.
- 44) ERDTMAN, H. : Ann. **539** (1939), p. 116.
- 45) KING, F.E., GRUNDON, M.F. : J. Chem. Soc., (1949), p. 3348; (1950), p. 3547.
- 46) KING, F.E., KING, T.J. : J. Chem. Soc., (1952), p. 17.
- 47) 長谷川・中村：第62回日林講, (1953), p. 265.
- 48) BRIGGS, L.H., CAMBIE, R.C., HOARE, J.L. : Tetrahedron, **7** (1959), p. 262.
- 49) KAFUKU, K., SEBE, K. : Bull. Chem. Soc. Japan, **7** (1932), p. 114.
- 50) 中塚・広瀬：日林誌, **37** (1955), p. 352.
- 51) RUDMAN, P. : Chem. & Ind., (1960), p. 1356.
- 52) SMITH, L.V., ZAVARIN, E. : TAPPI., **43** (1960), p. 218.
- 53) KING, F.E., KING, T.J., WARWICK, A.J. : J. Chem. Soc., (1950), p. 3590.
- 54) CLARK-LEWIS, J.W., MORTIMER, P.I. : ibid., (1961), p. 189.
- 55) 亀高：日化, **38** (1917), p. 619.
- 56) CAMBIE, R.C. : New Zealand J. Sci., **2** (1959), p. 254.
- 57) GNAMM, H. : Die Gerbstoffe u. Gerbmittel, Stuttgart, (1933), p. 486.
- 58) COGHILL, C. : J. Am. Leather Chem. Assoc., (1928), p. 234.
- 59) 平尾：日本精油化学, (1948), p. 653.
- 60) 平尾：ibid., (1948), p. 667.
- 61) PERKIN, W.H., YATES, J. : J. Chem. Soc., (1902), p. 236.
- 62) PERKIN, A.G., COPE, F. : ibid., (1895), p. 943.
- 63) ERDTMAN, H. : Svensk Papp. Tidn., **42** (1939), p. 344.
- 64) ERDTMAN, H. : ibid., **43** (1940), p. 255.
- 65) RENNERFELT, E. : Svensk Bot. Tidskr., **37** (1943), p. 83.
- 66) RENNERFELT, E. : ibid., **39** (1945), p. 311.
- 67) KING, F.E. : Chem. & Ind., (1953), p. 1325.
- 68) COVELL, C.J., KING, F.E., MORGAN, J.W.W. : J. Chem. Soc., (1961), p. 702.
- 69) KONDO, T., IMAMURA, H., SUDA, M. : Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, **24** (1960), p. 65.
- 70) HASEGAWA, M. : J. Org. Chem., **24** (1959), p. 408.
- 71) HIROSE, Y., NAKATSUKA, T. : Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, **23** (1959), p. 253.
- 72) 金平：台湾総督府中央研究所林業部報告, **4** (1926), p. 1.
- 73) LINDSTEDT, G. : Acta Chem. Scand., **5** (1951), p. 129.
- 74) 刈米・高橋・磯井・吉倉：薬誌, **79** (1959), p. 1340.
- 75) 沢田：ibid., **78** (1958), p. 1023.
- 76) 嶋田：ibid., **72** (1952), p. 501.
- 77) KING, F.E., COTTERILL, C.B., GODSON, D.H., JURD, L., KING, T.J. : J. Chem. Soc., (1953), p. 3693.
- 78) AKISANYA, A., BEVAN, C.W.L., HIRST, J. : ibid., (1959), p. 2679.
- 79) 藤田：小川香料時報, **202** (1951), p. 1.
- 80) ERDTMAN, H., NORIN, T. : Acta Chem. Scand., **13** (1959), p. 1124.
- 81) ASSARSSON, A., LINDBERG, B., VORBRUGGEN, H. : ibid., **13** (1959), p. 1395.
- 82) ENZELL, C. : ibid., **14** (1960), p. 81.

- 83) PILO, C., RENEBERG, J. : *ibid.*, **14** (1960), p. 353.
- 84) RENEBERG, J. : *ibid.*, **14** (1960), p. 1288.
- 85) CHOW, Yuan-Lang : *ibid.*, **14** (1960), p. 1671.
- 86) CHOW, Yuan-Lang, ERDTMAN, H. : *Pro. Chem. Soc.*, (1960), p. 174.
- 87) CHOW, Yuan-Lang, ERDTMAN, H. : *Acta. Chem. Scand.*, **14** (1960), p. 1852.
- 88) RENEBERG, J. : *ibid.*, **14** (1960), p. 1985.
- 89) RENEBERG, J. : *ibid.*, **14** (1960), p. 1991.
- 90) RENEBERG, J. : *ibid.*, **14** (1960), p. 1995.
- 91) BREDEBERG, J.B., GRIPENBERG, J. : *ibid.*, **8** (1954), p. 1728.
- 92) BREDEBERG, J.B. : *ibid.*, **11** (1957), p. 932.
- 93) BRANDT, C.W., NEUBAUER, L.G. : *J. Chem. Soc.*, (1939), p. 1031.
- 94) BRANDT, C.W., THOMAS, B.R. : *Nature*, **170** (1952), p. 1018.
- 95) BRANDT, C.W., THOMAS, B.R. : *J. Chem. Soc.*, (1952), p. 2442.
- 96) 慶松・石黒・福井：薬誌, **57** (1937), p. 69.
- 97) NOZOE, T. : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **11** (1936), p. 295.
- 98) DUFF, S.R., ERDTMAN, H., HARVEY, W.B. : *Acta Chem. Scand.*, **8** (1954), p. 1073.
- 99) ZAVARIN, E., SMITH, R.M., ANDERSON, A.B. : *J. Org. Chem.*, **24** ((1959), p. 1318.
- 100) BAKER, R.T., SMITH, H.G. : *Reserch on Pines of Australia*, (1910), p. 157.
- 101) ERDTMAN, H., THOMAS, B.R. : *Acta Chem. Scand.*, **12** (1958), p. 267.
- 102) DA COSTA, E.W.B., RUDMAN, P. : *Australian J. Biol. Sci.*, **11** (1958), p. 45.
- 103) 西田・近藤・船岡：日林誌, **33** (1951), p. 390.
- 104) PEW, J.C. : *J. Am. Chem. Soc.*, **70** (1948), p. 3031.
- 105) 船岡：木材誌, **3** (1957), p. 218.
- 106) 黒木：九大演習林報告, **30** (1958), p. 1.
- 107) ERDTMAN, H. : *Svensk Papperstidn.*, **43** (1940), p. 255.
- 108) 軒原・田中・野本：紙・技協誌, **12** (1958), p. 233.
- 109) 近藤・伊藤・須田：農化, **30** (1956), p. 281.
- 110) 近藤・伊藤・須田：木材誌, **2** (1956), p. 221.
- 111) SANDERMAN, W., DIETRICH, H.H., PUTH, M. : *Holz als Roh- u. Werkstoff*, **18** (1960), p. 63.
- 112) ABDEHARDEN, E. : *Biochemisches Handlexikon*, Bd. **X** (1923), p. 381.
- 113) MEYER, H. : *Nachweis u. Bestimmung Organischen Verb.*, (1933), p. 81.
- 114) 野副：薬学(季刊), **3** (1949), p. 174.
- 115) ERDTMAN, H., GRIPENBERG, J. : *Nature*, **161** (1948), p. 719.
- 116) ERDTMAN, H., GRIPENBERG, J. : *Acta Chem. Scand.*, **2** (1948), p. 625.
- 117) AULIN-ERDTMAN, G. : *ibid.*, **4** (1950), p. 1031.
- 118) ANDERSON, A.B., SHERRARD, E.C. : *J. Am. Chem. Soc.*, **55** (1933), p. 3813.
- 119) GARDNER, J.A.F., BARTON, G.M., MCLEAN, H. : *Can. J. Chem.*, **35** (1957), p. 1039.
- 120) NOZOE, T., TAKASE, K., OGATA, M. : *Chem. & Ind.*, (1957), p. 1070.
- 121) 中塚：日林誌, **35** (1953), p. 291.
- 122) 刈米：植物成分の化学, (1953), p. 16.
- 123) SCHMIDT, E. : *Lehrbuch der Pharm. Chem.*, **IIA** (1921), p. 527.
- 124) 山林：木材組織学, (1958), p. 113.
- 125) LINDSTEDT, G., MISIORNY, A. : *Acta Chem. Scand.*, **5** (1951), p. 121.
- 126) 近藤・古沢：第63回日林講, (1954), p. 364.

- 127) ANDERSON, A. B., ERDTMAN, H. : J. Am. Chem. Soc., **71** (1949), p. 2927.
- 128) KRITCHEVSKY, G., ANDERSON, A. B. : *ibid.*, **77** (1955), p. 3391.
- 129) 秋谷 : 薬誌, **57** (1937), p. 272.
- 130) 船久保 : 有機化合物確認法, 上巻, (1944), p. 17.
- 131) FEIGL, F. : Spot Tests, **II** (1954), p. 245.
- 132) ZINCKE, T., LEISSE, F. : *Ann.*, **322** (1902), p. 223.
- 133) KOESSLER, H. : J. Biol. Chem., **50** (1887), p. 245.
- 134) BEILSTEINS Handbuch der Org. Chem., Bd. **X**, p. 246.
- 135) *ibid.*, Bd. **X**, p. 245.
- 136) CORSON, B. B., STOUGHTON, R. W. : J. Am. Chem. Soc., **50** (1928), p. 2825.
- 137) CHRZASZEWSKA, A. : Chem. Abstr., **20** (1926), p. 1078.
- 138) BAKER, W., LAPWORTH, A. : J. Chem. Soc., **127** (1925), p. 560
- 139) LAPWORTH, A., BAKER, W. : Organic Syntheses (GILMAN), **I** (1932), p. 492.
- 140) DAVE, K. P., NARGUND, K. S. : Chem. Abstr., **33** (1939), p. 3779.
- 141) RAPSON, W. S. : J. Chem. Soc., (1939), p. 1085.
- 142) JACKSON, E. L. : Organic Reaction(ADAMS), **II** (1944), p. 361.
- 143) WANZLICK, H. W., LÖCHEL, W. : Chem. Ber., **86** (1953), p. 1463.
- 144) NAPS, M., JONES, I. B. : J. Am. Chem. Soc., **62** (1940), p. 2450.
- 145) RAPSON, W. S. : J. Chem. Soc., (1938), p. 282.
- 146) RAPSON, W. S. : *ibid.*, (1940), p. 1271.
- 147) FOERSTER, P. : Ber., **15** (1882), p. 214.
- 148) 近藤・伊藤 : 農化, **28** (1954), p. 290.
- 149) TSCHITSCHIBABIN, A. E. : *Ann.*, **469** (1929), p. 93.
- 150) YAMAKI, T., INOUE, T. : Acta Phytochim., **14** (1944), p. 93.
- 151) HAYASHI, K., TAMAKI, T., INOUE, T. : *ibid.*, **15** (1949), p. 59.
- 152) 服部 : 日化, **50** (1929), p. 537.
- 153) 本間 : 農化, **15** (1939), p. 394.
- 154) 長谷川 : 薬誌, **61**(1949), p. 307, 313, 318.
- 155) 下郡山 : 科学, **20** (1950), p. 576.
- 156) CARRUTHERS, W. R., HAY, J. E., HAYNES, L. J. : Chem. & Ind., (1957), p. 76.
- 157) ALI, M. A., HAYNES, L. J. : J. Chem. Soc., (1958), p. 2231.
- 158) POSTERNAK, T., DÜRR, K. : Helv. Chim. Acta, **41** (1958), p. 1159.
- 159) MÜHLEMANN, H. : Pharm. Acta Helv., **27** (1952), p. 17.
- 160) BIRCH, A. J. : Australian J. Chem., **8** (1955), p. 523.
- 161) HAY, J. E., HAYNES, L. J. : J. Chem. Soc., (1956), p. 3141.
- 162) HAYNES, L. J., HENDERSON, J. I., TYLER, J. M. : *ibid.*, (1960), p. 4879.
- 163) MIYAKAWA, I. : Mem. Coll. Eng. Kyushu Imp. Univ., **4** (1924), p. 99.
- 164) ALI, M. A., HAYNES, L. J. : J. Chem. Soc., (1959), p. 1033.
- 165) MURAKAMI, T., NISHIKAWA, Y., ANDO, T. : Chem. Pharm. Bull. Japan, **8** (1960), p. 688.
- 166) 中沖 : 薬誌, **64** (1944), p. 57 甲.
- 167) SEIKEL, M. K., GEISSMAN, T. A. : Arch. Biochem. Biophys., **71** (1957), p. 17.
- 168) EVANS, W. H., MCGOOKIN, A., JURD, L., ROBERTSON, A., WILLIAMSON, W. R. N. : J. Chem. Soc., (1957), p. 3510.
- 169) BRIGGS, L. H., CAMBIE, R. C. : Tetrahedron, **3** (1958), p. 269.
- 170) CAMBIE, R. C. : New Zealand J. Sci., **2** (1959), p. 230.

**The Heartwood Extractives of *Chamaecyparis pisifera*.
On the constitution of sawaranin.**

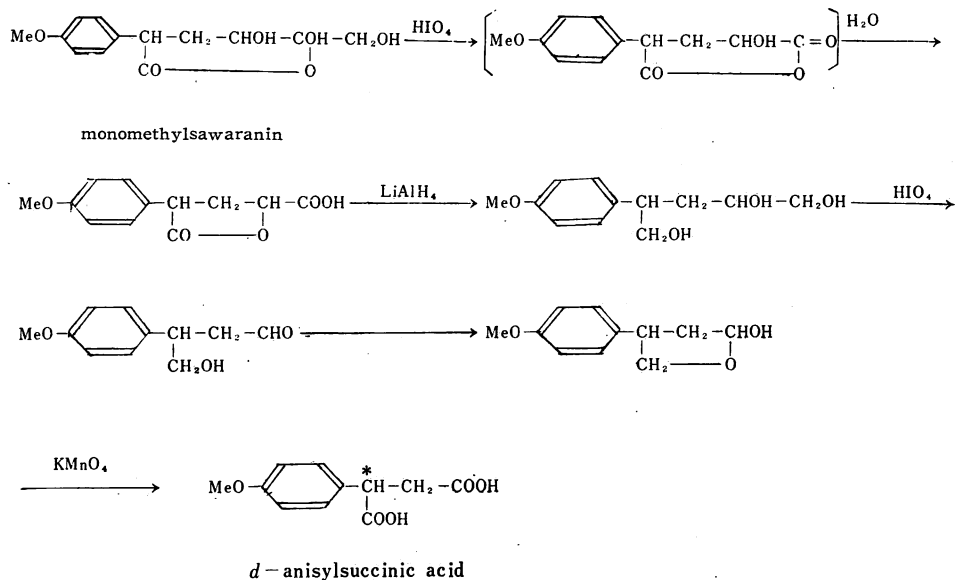
Hiroyuki IMAMURA

(Résumé)

The genus *Chamaecyparis*, which comprises only seven species, is widely distributed throughout the northern hemisphere. The Japanese trees, "hinoki" (*Ch. obtusa*) and "sawara" (*Ch. pisifera*) are the sources of the most important timber for constructional and various technological purposes. The decay-resistance and the fragrance of hinoki heartwood have invited many detailed chemical investigations. However, of sawara wood, little has been published on the terpenoid constituents. T. NAKATSUKA et al. made a study of the steam-volatile oil, identified cadinene and cadinol. H. ERDTMAN et al. analysed the cadinol fraction consisting of α -, δ -, and χ -cadinols.

The author has examined the other heartwood extractives of "sawara", which may have a relation to the taxonomic classification of the species. The wood was extracted with methanol, the wax-like substance, m. p. 79.5~81°C, was presumed a estolide type compound, was obtained from the petroleum ether-soluble part, and *l*-arabinose, potassium hydrogen oxalate, and a new phenolic compound, m. p. 226~7°C (dec.) termed sawaranin, separated from the water-soluble part of the methanol extract.

Analyses of sawaranin together with molecular-determinations (titration and AKIYA's method) indicated the formula $C_{12}H_{14}O_6$. The presence of a lactone and four hydroxyl groups in which one is phenolic, became obvious with the completion of its U. V. ($\lambda_{\max}^{MeOH}$ 279 $m\mu$), I. R. absorption determinations ($\lambda_{\max}^{KBr}$ 3540, 3375, 3812, 1754, 1617, 1632, 1515, 1405, 1269, 1180 cm^{-1}), and analyses of the derivatives (tetra-acetate, tetrabenzoate, monomethyl ether, triacetylmonomethyl ether, *isopropylidene*-, monomethyl-*isopropylidene*-, diacetyl-*isopropylidene*-, and monoacetyl-monomethyl-*isopropylidene*-derivatives.).



Through potassium permanganate oxidation of the monomethyl ether, anisic acid was obtained. Alkali-fusion of sawaranin and the monomethyl ether afforded *p*-hydroxybenzoic, phloretic acids, and β -anisylpropionic, anisylsuccinic acids respectively. The formation of anisylsuccinic acid from the monomethyl ether with other evidence, reveals the constitution of sawaranin to be 2,3-desoxy-2-(*p*-hydroxyphenyl)-hexonic lactol. The position of lactol at 1,4 in side chain was deduced from periodic acid oxidation, lithium aluminium hydride reduction, periodic acid oxidation and then potassium permanganate oxidation of the monomethyl ether successively to *d*-anisyl-succinic acid.

Moreover, the investigations of reduction products with lithium aluminium hydride of isopropylidene-derivatives also demonstrated the occurrence of a lactol ring in the side chain. Accordingly, the structure of sawaranin was presumed to be 2,3-desoxy-2-(*p*-hydroxyphenyl)-4-hydroxyhexonic δ -lactone.

Subsequently, the simple free sugars present in the heartwood was submitted to paper partition chromatography, and in addition to arabinose, the chromatograms showed *R_f* values which confirmed the presence of galactose, glucose and xylose.

The acetone extractives of the heartwood have been examined by E. ZAVARIN's paper partition chromatography method for the tropolones peculiar to Cupressaceae, and the result was negative.