

木材の抽出成分 (第1報)

ヒメコマツ心材の抽出成分

近 藤 民 雄⁽¹⁾

伊 藤 博 之⁽²⁾

繊維素, リグニン, ヘミセルローズ等を対象として発展してきた木材化学は, 十数年来木材の抽出成分をも包含し, その研究は主としてスウェーデンの H. ERDTMAN¹⁾ およびイギリスの F. E. KING²⁾ 等によつて, 推進されてきた。

歐洲産マツ属心材成分は H. ERDTMAN および G. LINDSTEDT³⁾ により系統的に研究され, ステイルベン誘導体である pinosylvin およびその monomethyl ether が分離されたが, マツ属心材成分, ことにフェノール性物質は心材の亜硫酸塩蒸解困難の原因物質, ならびに木材腐朽菌に対する抗生物質として, きわめて重要視されるようになった。前記 ERDTMAN および LINDSTEDT は歐洲産マツ属心材成分の研究において, フェノール性物質の分類学的関連性をもあわせて考察している。一方わが国においては, 八浜⁴⁾, 幡⁵⁾, 藤井⁶⁾ 等によるアカマツ, ヒメコマツその他についての少数の報告をみるにすぎない。著者等はマツ属のこの心材成分がマツのパルプ製造上の隘路となり, また, その耐朽性を左右する重要因子で, しかもその心材中の分布状態や含有量が遺伝的要因に関係するという ERDTMAN 等の考察は, マツ類の育種造林上からも決して見逃すことができない問題であると考え, これらの諸因子に対する検討を試みた。ヒメコマツ (*Pinus parviflora* S. et Z.) は五葉松 (*Haploxylon*) に属して, 比較的広く分布し, 北陸

Table 1. Identification of the phenolic heartwood constituents of *Pinus parviflora* S. et Z. by paper partition chromatography.

Substance	Rf	Color of spot		Appreciability
		A	B	
Pinosylvin	0.05	dark red	—	+
Pinobanksin	0.14	red	brownish purple	?
Chrysin	0.17	red	"	+++
Strobobanksin	0.35	orange yellow	"	++
Pinocembrin	0.44	red	"	+
Cryptostrobin	0.48	orange	"	+
Strobopinin	0.65	yellow	"	++
Pinosylvin Me-ether	0.71	brick red	—	++
Dihydropinosylvin-Me-ether	0.80	brick red	—	+

Where: Solvent....Lindstedt's standard solvent (Ligroin : Benzene : Water : Methanol
50 : 50 : 50 : 1)

Coloring reagent....A, Diazotized Benzdine. B, 1 % aq. Ferric chloride.

(1) 林産化学部木材化学科木材化学研究室長・農学博士

(2) 林産化学部木材化学科木材化学研究室

地方では相当量パルプ工場に搬入せられ、亜硫酸パルプ製造に供されているが、種々工場操作上問題を起している
ので、その心材成分を検索しようとして実験を行った。

ヒメコマツ心材のメタノール抽出成分を、ペーパー・クロマトグラフィによつて検索し、Table 1 に示すように 8 種のフェノールの存在を予知し、このうち、Table 2 に示すように pino-

のうち, Table 2 に示すように pino-

1. 抽出・分離

抽出は Fig. 1 に示すように風乾心材粉 2.3 kg をメタノールで 15 時間抽出し、抽出液を濾取した後、ふたたび新しいメタノールで 10 時間抽出し、抽出液は合して減圧下にメタノールを回収し、得られた赤

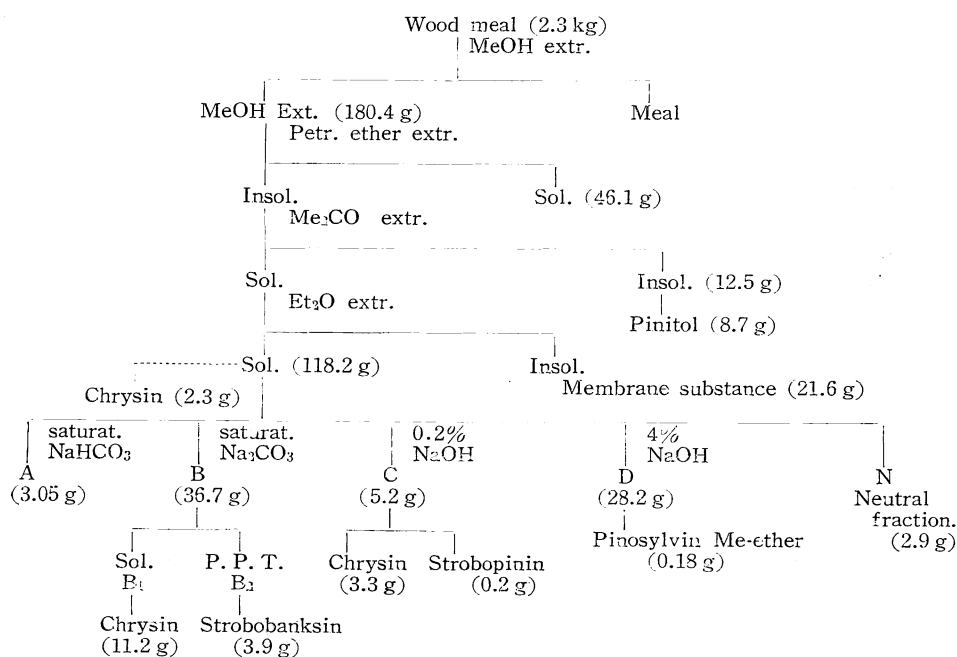


Fig. 1. Isolation of Heartwood Components of *Pinus parviflora* S. et Z.

褐色樹脂状物質を少量のメタノールに溶かし、これを 1l の石油エーテル中に烈しく攪拌しながら注加し一夜放置後、可溶部を除去する。この操作を3回繰返し不溶部を真空デシケーター中で乾燥した後、可及的少量のアセトンで処理すると、ほとんど白色の結晶状物質が残留する。これを少量のアセトンでよく洗滌した後、エタノールから数回再結晶すると、無色針状晶の pinitol 8.7 g が得られた。アセトン溶液はこれを 500 cc のエーテル中に烈しく攪拌しながら注加すると、大部分は赤褐色透明に溶解するが、一部は暗色の泥状沈澱となる。これは ERDTMAN のいわゆる membrane substance である。エーテル溶液は約半量に濃縮し、一夜放置すると、少量の黄色針状晶が析出するので濾取し、氷酢酸、ついで大量のメタノールから再結晶して、黄色小片状晶 chrysin 2.3 g がえられた。この chrysin を除去したエーテル溶液は、飽和重曹溶液 100 cc で3回、飽和炭酸ソーダ溶液 150 cc で4回、さらにエーテル 100 cc を加えて稀釈した後、0.2% 苛性ソーダ溶液 100 cc で3回、4% 苛性ソーダ溶液 80 cc で5回順次振出して、A, B, C, D の各フラクションに分け、最後にエーテル溶液を数回水洗してこれを N とした。B の飽和炭酸ソーダ可溶部は静置すると、濃黒褐色の粘稠な樹脂状部 B₁ と濃黄褐色透明液 B₂ に分かれた。各フラクションは、いずれも 3% 硫酸で弱酸性とし、析出するビツチ状物質をエーテルで抽出し、水洗した後、芒硝で脱水した。A の重曹可溶部をペーパー・クロマトグラフィで検索すると、2~3 のフェノールが弱く検出されたので、エーテル溜去後、残留する暗褐色樹脂を、メタノール、トルオール等 2~3 の溶剤で処理したが、結晶状に分離することはできなかった。B₁ はエーテル溜去後数日放置すると少量の chrysin が析出するので、これを除き、ふたたびエーテル 150 cc に溶解し、飽和炭酸ソーダ溶液 50 cc で数回振出し、生成した褐色の樹脂状物質を濾過し少量の水に溶かし、3% 硫酸で酸性にし、析出するほとんど白色のビツチ状物質を、50% 酢酸より再結晶すると、かすかに黄色を帯びた板状晶がえられたので、少量のエーテルに溶かし、活性アルミナのカラムを通した後、50% 酢酸およびトルオールから交互に再結晶すると、無色針状晶 strobobanksin 3.9 g をえた。B₂ はエーテル溜去後数日放置すると、多量の黄色針状晶を析出したので、これを少量のメタノールで処理して非結晶部を溶解して分別し、氷酢酸およびメタノールから再結晶して、chrysin 11.2 g をえた。非結晶部のメタノール溶液はメタノール溜去後、ふたたびエーテルに溶かし活性アルミナのカラムを通した後、前同様処理して chrysin 少量をえた。C も相当量の chrysin を析出したので、これを除き、少量の熱ベンゼンに溶かし、暫時放置すれば、無色結晶性粉末を析出した。これをトリオールおよび稀メタノールから再結晶して、無色針状晶 strobopinin 0.2 g をえた。D は数回活性アルミナのカラムを通して可及的に脱色し、エーテル溜去後少量の熱ベンゼンに溶かし、数日間放置すれば、立方体状結晶を少量樹脂中に析出するので、これを集めベンゼンから数回再結晶して無色立方状晶 pinosylvin monomethyl ether 0.18 g がえられた。

2. 性状および確認

(1) Pinitol

本物質は mp. 184~186°C の無色結晶で水によく溶け、メタノール、エタノールに熱時僅かに可溶、アセトン、エーテル、ベンゼン等には不溶である。水溶液は甘味を有し、熱時アンモニア性硝酸銀液を還元するが FEHLING 氏試薬は還元しない。光学的に活性で $[\alpha]_D^{11} = +65.8$ (C=1.8, 水) を示す。BALLOU & ANDERSON の方法⁹⁾によりアセトン：水 (95：5, v./v.) で展開すれば R_F 0.37 を示し、文献によく一致する。Calcd. for C₇H₁₄O₅: C 43.3; H 7.2; OCH₃ 16.0。Found: C 43.5; H 7.5; OCH₃ 16.1。本物質を 1.2% (w./v.) の塩化水素を含む乾燥アセトンと振盪して diisopropylidene 誘

導体 mp. 103~105°C を調製して確認した。本品は絹糸光沢を有する針状晶で, $[\alpha]_D^{15} = -44.3$ (C=0.9, クロロホルム) を示し文献⁹⁾ によく一致する。Calcd. for $C_{13}H_{22}O_6$: C 56.9; H 8.1。Found: C 56.7; H 7.8。

(2) Chrysin

本物質は mp. 277~278°C (decomp.) の黄色小片状晶で, そのメタノール溶液は, マグネシウムと塩酸で還元すれば橙黄色, 塩化第二鉄液で紫褐色となる。アルカリ液, アンモニア液に鮮黄色に溶ける。アンモニア溶液に塩化バリウム液を加えると, クローム黄の沈澱を生ずる。氷酢酸, メタノール, エタノールに熱時やや可溶, 石油エーテル, ベンゼン, クロロホルムに難溶である。真空中昇華性を有する。

LINDSTEDT のいわゆる standard solvent で展開すれば, R_F 0.17 を示し, 紫外吸収スペクトルは Fig. 2 に示すように λ_{max} 273 m μ , λ_{min} 239 m μ でそれぞれ文献^{10) 11)} によく一致する。Calcd. for

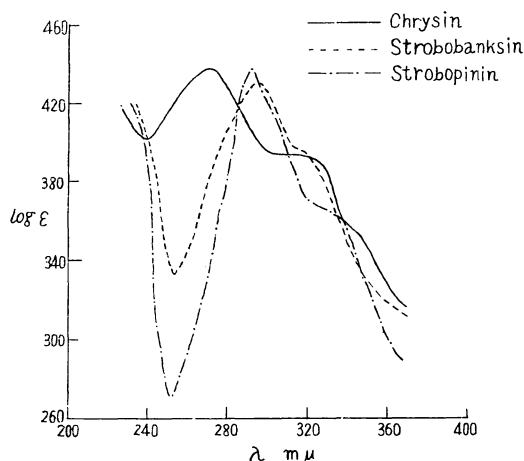


Fig. 2. U. V.-Light absorptions of chrysin, strobobanksin, and strobopinin.

$C_{15}H_{10}O_4$: C 70.9; H 3.9。Found: C 71.0; H 3.7。無水酢酸とピリジンでアセチル化すれば, diacetyl 誘導体 mp. 194~195°C がえられ, Calcd. for $C_{15}H_8O_4$ (CH_3CO)₂: C 67.5; H 4.2。Found: C 67.7; H 4.3。また, デイアゾメタンでメチル化し, monomethyl ether すなわち, tectochrysin mp. 162~163°C がえられた。Calcd. for $C_{15}H_9O_3(OCH_3)$: C 71.6; H 4.5。Found: C 71.7; H 4.6。

以上の結果から, 本物質は chrysin, すなわち 5, 7-dihydroxyflavone であることを確認した。

(3) Strobobanksin

本物質は mp. 175~176°C のほとんど無色の針状晶で, メタノール, エタノール, エーテル, アセトン, ベンゼン, トルオール等に溶け, 石油エーテル, クロロホルムには不溶である。そのメタノール溶液は塩化第二鉄液で紫褐色, マグネシウムと塩酸で還元すれば橙黄色, 亜鉛と塩酸では僅かに黄色, diazotised benzidine で橙黄色を呈する。飽和炭酸ソーダ液で処理すると, 不溶性のナトリウム塩を析出する。 $[\alpha]_D^{19} = +16.9$ (C=1, メタノール) また standard solvent で展開すれば, R_F 0.35 を示し文献¹²⁾ に全く一致する。紫外吸収スペクトルは Fig. 2 に示すように λ_{max} 295 m μ , λ_{min} 253 m μ で C-CH₃ のない pinobanksin (3, 5, 7-trihydroxyflavanone) の λ_{max} 292 m μ , λ_{min} 251 m μ ¹³⁾ にほぼ一致して同一骨格を有することを推定せしめる。Calcd. for $C_{16}H_{14}O_5$: C 67.1; H 4.9。Found: C 66.9; H 5.2。無水酢酸およびピリジンによる常法でアセチル化して, 無色針状晶 triacetyl 誘導体 mp. 98~100°C がえられた。Calcd. for $C_{16}H_{11}O_5(CH_3CO)_3$: C 64.1; H 4.9。Found: C 63.9; H 5.2。また, デイアゾメタンでメチル化し, 無色針状晶 monomethyl ether mp. 129~131°C をえた。Calcd. for $C_{16}H_{13}O_4(OCH_3)$: C 68.0; H 5.4。Found: C 67.7; H 5.5。

以上の結果から本物質は strobobanksin, すなわち, 3, 5, 7-trihydroxy-5 or 8-methylflavanone で

あることを確認した。

(4) Strobopinin

本物質は無色の針状,あるいは鱗片状晶 mp. 225~225.5°C で,有機溶剤に対する溶解性はほとんど strobobanksin と同様である。しかし,炭酸ソーダ液によつて不溶性のナトリウム塩を形成しない。メタノール溶液は塩化第二鉄液で紫褐色,マグネシウムと塩酸で黄色,亜鉛と塩酸では呈色しない。 $[\alpha]_D^{11} = +60.1$ (C=0.5, メタノール)。紫外吸収スペクトルは Fig. 2 に示すように λ_{max} 293 m μ , λ_{min} 251 m μ で,次報で報告する チョウセンマツの心材から得た C-CH₃ を欠いているほかは同じ構造を有する pinocembrin (5, 7-dihydroxyflavanone) によく一致する。standard solvent による R_F は 0.65~0.67 で文献¹⁰⁾に一致する。Calcd. for C₁₆H₁₄O₄: C 71.1; H 5.1. Found: C 70.9; H 5.3。また,デアゾメタンでメチル化し, monomethyl ether mp. 103.5~104.5°C が得られた。Calcd. for C₁₆H₁₃O₃ (OCH₃): C 71.8; H 5.7。Found: C 71.9; H 5.9。

以上の結果から,本物質は strobopinin すなわち, 5, 7-dihydroxy-5 or 8-methylflavanone であることを確認した。

(5) Pinosylvin monomethyl ether

本物質は mp. 120~121°C の無色立方状晶で,メタノール,エタノール,エーテル,アセトン,熱ベンゼン等に可溶,リグロイン,石油エーテルには不溶,熱硝酸により橙赤色,濃硫酸には黄色に溶け,加熱すれば,赤色の強いハロクロミーを呈する。メタノール溶液は diazotised benzidine で煉瓦赤色を呈するが,塩化第二鉄液では呈色しない。standard solvent による R_F は 0.71 で文献¹⁰⁾に全く一致する。Calcd. for C₁₅H₁₄O₂: C 79.6; H 6.2。Found: C 79.5; H 6.2。常法によりアセチル化して無色板状晶 monoacetyl 誘導体 mp. 67~67.5°C が得られた。したがつて,本物質は pinosylvin monomethyl ether すなわち 3-hydroxy-5-methoxystilbene であることを確認した。

本研究遂行にあたり,種々御指導,御援助を賜つた安倍林産化学部長,紫外吸収スペクトルを撮つていただいた造林部古川忠技官,元素分析の一部を行つて下さつた東大生薬学教室および抽出分離に協力された当研究室三好智三技官に深謝する。

文 献

- 1) ERDTMAN, H.: J. W. COOK, "Progress in Organic Chemistry" I, p. 22, London. (1952)
- 2) KING, F. E.: Chemistry and Industry, 1953, 1325.
- 3) LINDSTEDT, G.: Acta Chem. Scand., 5, 129. (1951)
- 4) 八浜, 上代, 福居, 中島: 工業化学雑誌, 55, 151. (1952)
- 5) 幡: 日本林学会誌, 35, 199. (1953)
- 6) 幡: 香川農大大学術報告, 5, 15. (1952)
- 7) 藤井: 日本化学会新潟地方大会講演. (1952)
- 8) BALLOU, C. E. and ANDERSON, A. B.: J. Am. Chem. Soc., 75, 648. (1953)
- 9) ANDERSON, A. B., MAC DONALD, D. L. and FISCHER, H. O. L.: ibid., 74, 1479. (1952)
- 10) LINDSTEDT, G.: Acta Chem. Scand., 4, 448. (1950)

- 11) ERDTMAN, H.: Svensk Kem. Tidskr., 56, 2. (1944)
- 12) LINDSTEDT, G. and MISTORNY, A.: Acta Chem. Scand., 5, 1. (1951)
- 13) LINDSTEDT, G.: ibid., 4, 772. (1950)

Tamio KONDO and Hiroyuki ITO: Wood Extractives. (Part 1)
On the heartwood of *Pinus parviflora* S. et Z.

Résumé

The heartwood of *Pinus parviflora* S. et Z. has been investigated with respect to the nature of extractable constituents. Among them pinitol, chrysin, strobobanksin, strobopinin, and pinosylvin monomethylether were isolated and identified.