

チョウセンゴヨウ (*Pinus koraiensis* S. et Z.)
の心材抽出成分について

李 陽根*¹・佐藤 惺*²・河合 真吾*²

Heartwood Extractives in *Pinus koraiensis* S. et Z.

Li YANG-GEN*¹, Akira SATO*² and Shingo KAWAI*²

(昭和62年8月3日受理)

From extractives of the heartwood of Chosen Goyou (Benimatsu, *Pinus koraiensis* Sieb. et Zucc.), (1) pinostrobin, (2) tectochrysin, (3) pinosylvin monomethyl ether and (4) chrysin were isolated and identified by using TLC, IR, NMR and MS. The former two compounds were the first case of isolation as crystals in the wood of this species and the compound (1) has never been found before.

Another sample wood from near Harbin (China) was also surveyed chemically, and above four kinds of compounds were detected.

概 要

チョウセンゴヨウ (チョウセンマツ, 紅松, *Pinus koraiensis* Sieb. et Zucc.) の心材フェノール成分についてその木粉のアセトン抽出物から (1) pinostrobin, (2) tectochrysin, (3) pinosylvin monomethyl ether, (4) chrysin を単離・同定したが, (1) と (2) の化合物は同樹種から結晶で取出されたのは始めてであり, とくに (1) はその存在が報告されてなかったものである。

また, 中国東北産の同種心材抽出物を検索した結果, ここにも TLC で上記4化合物の存在を確認した。

1. 緒 言

今迄に行なわれたマツ属抽出成分の研究でチョウセンゴヨウ (チョウセンマツ, 紅松, *Pinus koraiensis* S. et Z.) は H. ERDTMAN 一派により精力的に行なわれた一連の検索実験に初めて採択されており¹⁾, ここでは (A) G, LINDSTEDT ら²⁾は P.P.C. (ペーパークロマトグラフィー) でこのマツに9種の化合物の存在を認めており, この時には (3) pinosylvin monomethyl ether (以下 PSM と略称) のみを結晶で単離している。

次で (B) 近藤氏ら³⁾により群馬産の同種材からメタノール可溶抽出成分として計7種のスチルベンとフラボノイドの分布を PPC で認めその内4種の化合物を結晶で単離している。

*¹ 現在は東北林業大学 (哈爾濱) (Present address; North Eastern Forestry University (Harbin, China))

*² リグニン化学研究部門 (Research Section of Lignin Chemistry)

さらに最近になって著者の一人，(C) 李⁴⁾は再びこの樹種を採りあげ，その心材抽出成分を TLC (薄層クロマトグラフィー) で検索し，北尾⁵⁾の方法でアセトン可溶分から数種のスポットを認めているが，化合物 (3) と (5) を結晶で得たにすぎない。以上をまとめてみるとこの樹種から得られた化合物は第 1 表に示すように 5 種となる。

表 1 今までに単離された化合物

化 合 物	文 献
(3) pinosylvin monomethyl ether (PSM)	(A) (B) (C)
(6) pinosylvin (PS)	(B)
(4) chrysin (CR)	(B)
(5) pinobanksin (PB)	(C)
(7) pinocembrin (PC)	(B)

(A) Lindstedt, (B) 近藤, (C) 李

結晶で得られたこれらの化合物の他に PPC によって認められたものとして次の化合物が報告されている。

(A) (8) dihydropinosylvin, (9) dihydropinosylvin monomethyl ether, (1) pinostrobin, (2) tectochrysin

(B) (10) cryptostrobin

以上に現われた各化合物への理解を助ける意味でそれらの構造図を第 1 図として記しておく。

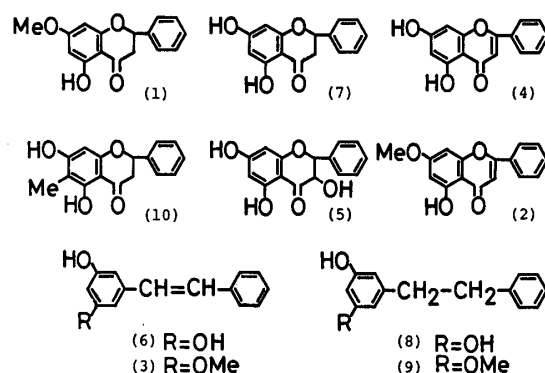


図 1 マツ属に見られる心材成分

今回，我々は中国東北部における有用材，チョウセンゴヨウの心材フェノールを改めて精査し，出来れば産地による成分の偏りを観察しようとした。チョウセンゴヨウは東アジアに分布の限られた特色ある代表的な軟松類の一つでもある。

京大農学部より得た木粉のアセトン抽出物よりエーテル可溶部を取り出し，カラムを用いて成分フラクションを分取し，化合物の同定をすゝめた結果，この際には結晶で得られた成分として (3)，(4) 以外に (1) と (2) を得ることが出来，とくに (1) の存在を確かめたことは意義があった。また後述の中国産試料についてもこれらの単離標品を用いて TLC を検索の結果，これら 4 種の化合物を含むことを知った次第である。

なお，この樹種の分布について述べるならば，この木は中国東北，シベリア (沿海州)，朝鮮半島，日本 (本州と四国の一部) に生育している。とくに中国では黒竜江から松花江，沿海州にかけてチョウセンモミ (*Abies holophylla*) と共存し，海拔 600~900 m に繁茂し，より南方にあっては同 1,500 m 位まで生育する。

2. 実験方法

試料に用いた後述の中国産木粉をソックスレー抽出器でアセトン抽出を行ない、溶媒を留出して得た抽出物を順次、*n*-ヘキサン、エーテルで可溶部分を振出し、エーテル可溶分はさらに5%炭酸水素ナトリウム、5%炭酸ナトリウム、0.2%水酸化ナトリウム及び2%水酸化ナトリウムで順次、可溶部を振出した。

上記とは別に京大農学部より得た輸入紅松を用い、木粉 1.5 kg を大型抽出装置（清水製作所製）を用いてアセトン抽出し、濃縮後、エーテル可溶分をシリカゲルカラムにかけ、クロロホルムを主溶出剤として分別した。フラクションを濃縮して結晶を得、必要に応じて TLC からの掻取法で化合物の精製を行ない、IR, NMR, MS のような分析機器を駆使して各スペクトルより同定を行なった。上記、中国産試料で得た TLC のスポットを別に単離同定した標品化合物と比較し、R_f 値、発色などで確認を行った。

2.1. 測定器

赤外線吸収スペクトル (IR)

日立260-30型を用いた。臭化カリウム錠剤を試料 1~2 mg, KBr 200 mg の割合で調製した。

核磁気共鳴吸収スペクトル (NMR)

Varian 社, XL-200FT 型を使用した。5 mmφ チューブに試料液を入れ、溶剤には TMS を内部標準剤に重クロロホルムを用い、必要に応じて重メタノールも若干併用した。また必要に応じ 12 ppm まで掃引した。

質量分析 (MS)

島津製 GC-MS-QP 1000 型を用い、直接導入法で、電子衝撃法 (EI) モードでチャートを求めた。イオン化電圧は 70 eV であった。また必要に応じて島津ライブラリーサーチ, LSS-20 システムを使いチャートの検索や照合を行なった。

融点測定器

三田村製作所製、顕微鏡型一視野装置を使い、とくに融点の補正は行っていない。

薄層クロマトグラフィー (TLC)

市販のシリカゲルプレート (メルク社 5715, 20 cm×20 cm×25 μm) を主に使用し、2次元展開も行なった。展開液としては I. クロロホルム・酢酸 (9:1 v/v), II. トルエン・ジオキサン・水 (1:1:1 v/v), III. ジクロロエタン・*n*-ヘキサン (1:1~2 v/v) を頻用し、発色剤には 10% 硫酸・0.1% 過マンガン酸カリウム (3:1 v/v) の混液を霧霧後加熱 (105°C, 5分) した。

カラムクロマトグラフィー

硝子カラム (5 cm×80 cm) にシリカゲル (0.063~0.2 mm) 480 g をクロロホルムに懸濁して詰め試料を上部にチャージして溶媒にクロロホルムを用いて溶出した。着色を基準に分画したが 250~300 ml でまとめた。流速は 2 ml/分であった。含有成分は TLC でチェックした。

3. 実験結果

中国産試料

木粉の原産地は中国、黒竜江省寧安縣東京城林業局爾站林場であり1986年に伐倒したものであった。木粉 270 g からアセトン抽出物 17 g (収率6.3%対風乾物) を得た。

実験方法に基き処理して得た各フラクションの収量は、5%炭酸水素ナトリウム可溶部 0.49 g, 5%炭酸ナトリウム可溶部 0.60 g, 0.2%水酸化ナトリウム可溶部 4.96 g, 2%水酸化ナトリウム可溶部 0.97 g となり収量の71%は0.2%水酸化ナトリウムのフラクションに入ってきた。このフラクションを TLC にかけて2次元展開を行なった結果、第2図を得た。一次元、二次元共に展開に2時間を要し溶媒先端は一次元 (I) 15.8 cm, 二次元 (II) 15.9 cm に達していた。最も大きく多量に存在したのは No. 8 のスポットであり、

李・佐藤・河合：チョウセンゴヨウの抽出成分

標品化合物との比較 (TLC) の結果, これが (3) pinosylvin monomethyl ether であることが判明し, 以下, スポット 7, 9, 10 が夫々 (4), (2) と (1) に該当することを知った。他のスポットについては充分, 断定するには至らなかった。

表2 中国産チョウセンゴヨウ心材成分の TLC

スポット No.	Rf 値 I : II	発 色	判 定
1	0.56 : 0.20	B	
2	0.61 : 0.23	B	
3	0.56 : 0.29	t	
4	0.60 : 0.31	t	
5	0.63 : 0.42	B	
6	0.65 : 0.48	Y	
7	0.73 : 0.60	Y	(4)
8	0.79 : 0.72	B	(3)
9	0.87 : 0.92	Y	(2)
10	0.90 : 0.97	B	(1)

B: Brown, Y: Yellow, t: trace

展開溶媒 I : クロロホルム・酢酸 (9:1 v/v)

II : トルエン・ジオキサン・水 (1:1:1 v/v)

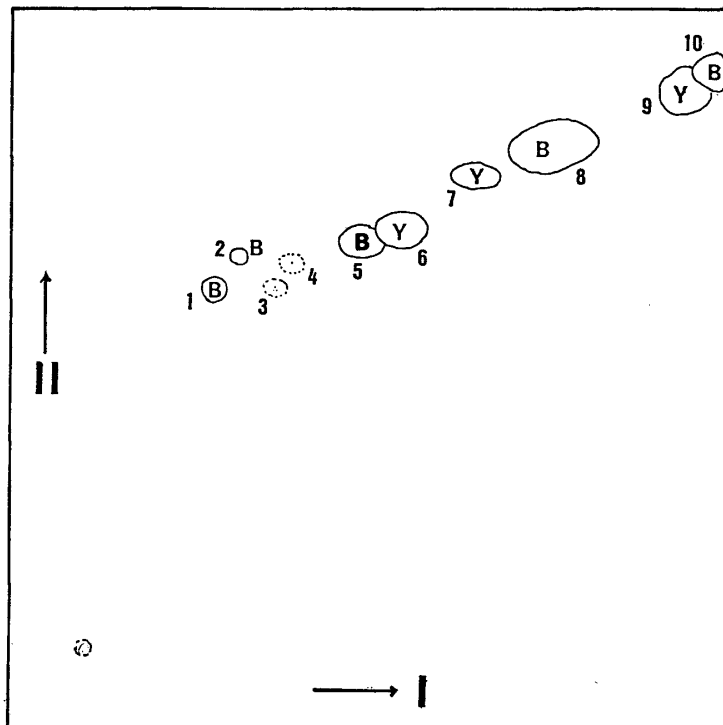


図2 中国産チョウセンゴヨウ心材の TLC

標品用化合物の採取と同定

京都大学農学部より供与を受けたチョウセンゴヨウの板材を木粉とし, 1.5 kg の木粉よりアセトン抽出物

48 g (収量3.2%)を得た。0.2%水酸化ナトリウム可溶部 33 g をシリカゲルカラムを用いて分別採取した結果を示したのが第3表である。得られた各溶出液はロータリエバポレーターで濃縮し、放置して晶出を待った。得た化合物は TLC で純度を確かめ乍ら、機器分析にかけ、また不純度の高いものはさらに TLC にかけ (溶媒Ⅲ), 搔取法で化合物を精製した。

表3 標品用化合物の分取

フラクション	溶出液 (ml)	粗収量 (mg)	成分化合物
1	250	0	
2	250	0	
3	300	31	pinostrobin
4	300	10	
5	300	27	
6	300	44	tectochrysin
7	400	43	
8	300	29	
9	300	85	pinosylvin monomethyl ether
10	300	167	
11	300	62	
12	300	149	
13	300	449	
14	120		
15	150		
16	250		
17	280	56	chrysin
18	400	226	
19	250	115	
20	250		
21	250	83	

Pinostrobin (1)

Fr. 3 の一部を用い、展開液Ⅲで TLC を行ない、得られたスポット 6 ケの内、下から 3 番目の最大スポットを搔取り、クロロホルムで抽出し精製した。無色化合物で融点は当初 79~83°C であったが、再結をさらに行ない融点 110~111°C を得、これは pinostrobin の文献値と略一致した。(Lit⁶⁾, 111~112°C) IR (cm⁻¹) では 2,850 (Ar-OCH₃), 1,630, 1,570 (γ -ピロン環), 1,300, 1,200 (Ar-OH), 1,150 (一置換芳香族) を得、遊離水酸基の少ないフラボノイドを類推せしめた。(第3 a 図)

NMR (δ , ppm) は 12.04 (1H, s, Ar-OH), 7.4~7.5 (5H, m, H_{2'}~H_{6'}, Ar), 6.09 (1H, d, J_{H₆H₈}=2.3 Hz, H₆ or H₈), 6.07 (1H, d, J_{H₆H₈}=2.3 Hz, H₆ or H₈) 5.43 (1H, dd, J_{H₂H_{3a}}=12.8 Hz, J_{H₂H_{3e}}=3.1 Hz, H₂), 3.82 (3H, s, -OCH₃), 3.10 (1H, dd, J_{H_{3a}H_{3e}}=17.1 Hz, J_{H₂H_{3a}}=12.7 Hz, H_{3a}), 2.81 (1H, dd, J_{H_{3a}H_{3e}}=17.1 Hz, J_{H₂H_{3e}}=3.1 Hz, H_{3e}) (第4 a 図)

MS, 第5 a 図に示したように m/z 270 (83.7%) に親イオンが出現し、以下 269 (54.3%), 193 (100), 166 (74.3), 138 (33.1%), 95.0 (27.9%) となった。ライブラリースペクトルには pinostrobin は登録されていなかったが、pinostrobin chalcon (CAS, RN=18956-15-5) と一致した。他の NMR, IR 図と照

合すると、フラバノン型化合物は熱開裂を受けてシャルコンに誘導されるものと思われる。(第5 a 図)

TLC は展開溶媒 (I・II) に対し Rf 値は (0.90 : 0.97) であった。

Tectochrysin (2)

Fr. 8 をメタノール・クロロホルム混合溶媒に溶解し、展開液 III で展開し、搔取りを行った。展開液 I では早く展開し過ぎる傾向があった。黄色化合物、融点は 166~167°C (Lit. 165~166°C⁷⁾) であった。

IR (cm⁻¹) 吸収値は 2,830, 1,650, 1,590, 1,485, 1,340, 1,195, 1,145, 760 に目ぼしいピークが見られた。(第3 b 図)

NMR (δ , ppm) は 7.8~8.0 (2H, m, H_{2'}, H_{6'}, Ar), 7.5~7.7 (3H, m, H_{3'}~H_{5'}, Ar), 6.68 (1H, s, H₃), 6.52 (1H, d, H₈), 6.40 (1H, d, H₆), 3.90 (3H, s, -OCH₃) を示しており, tectochrysin の構造と一致するものであった。なお, H₈ と H₆ は Mabry ら⁸⁾の文献に従い同定した。(第4 b 図)

MS (m/z) は 268 (100%) を [M⁺] とし, 以下 239 (56.9%), 225 (18.3%), 95.0 (22.9%), 69.0 (24.6%) を得たが tectochrysin とするのにとくに問題はなかった (第5 b 図)

TLC は展開溶媒 (I, II) に対し Rf 値は夫々 (0.87, 0.92) であった。

Pinosylvlin monomethyl ether (3)

最も多量に採集され, Fr. 10~15 に含まれていた。手持の標品 (*P. banksiana* より採取⁹⁾) と比較して TLC が一致した。融点は 122~123°C を示した。(Lit. 122~123°C⁹⁾).

IR は 3,350 (-OH), 1,600, 1,470, 1,360, 1,150, 980 で文献図⁹⁾と一致した。TLC に対しては I と II に対し夫々 0.79 と 0.72 であった。他の分析は省略した。

Chrysin (4)

Fr. 17 から得られた黄色結晶の分解点は 270°C であり, 文献値 270~275°C と略一致した⁷⁾。クロロホルムに溶解し難いためアセテートに誘導して IR, NMR, MS など測定した。

アセテートはピリジン, 無水酢酸を用いて一夜反応せしめ, TLC で搔取り精製した。アセテートの融点は 192°C であった。(Lit.¹⁰⁾, 192°C)

IR (cm⁻¹) の吸収は 3,450, 3,120, 1,775, 1,640, 1,390, 1,200 などに大きなピークが認められた。(第3 c 図)

NMR (δ , ppm) は 7.8~8.0 (2H, m, H_{2'}, H_{6'}, Ar), 7.4~7.6 (3H, m, H_{3'}~H_{5'}, Ar), 7.35 (1H, d, H₈), 6.85 (1H, d, H₆), 6.65 (1H, s, H₃), 2.45 (3H, s, Ph-OAc), 2.36 (3H, s, Ph-OAc) であって chrysin diacetate の構造を説明するには矛盾がなかった。

MS (m/z) は [M⁺] が小さく 338 (0.4%) にあり, 以下アセチル基をなくした 296 (32.4%), 255 (16.5%), 254 (100%), 226 (13.3%), 69.0 (6.3%) が観察され, またこのパターンはライブラリースペクトルのクリシン (CAS, RN=480-40-0) とアセチル基を失った形では良く一致した。

4. 討 論

ここで用いた供試材から tectochrysin (2) pinostrobin (1) のようなメチル化フラボノイドが得られたことは Erdtman の説明¹⁾では立派な Haploxydon (軟松類) ということになる。単離された両化合物 (1) と (2) は共に 7 位のメチレートであることから恐らく該当するフラバノン (7) とフラバノール (5) から直接メチル化されたものであろうが未だ正しいルートを指摘するには至っていない。意外なのは当初, もっと多くの pinocembrin (7) を含むと予測したがさほどでなく, 李が前回報告⁴⁾した (5) も今回は結晶で取出すことが出来なかった。近藤ら⁹⁾が確認したという (10) のような C-メチル化フラボノイドも今回は確認出来ず, 同時に (8) を始めとする Lindstedt²⁾ らの見出した幾つかの化合物も見付けていないが, 第2 図の TLC 上に残されている部分かも知れない。今回は結果的に溶出し易い部分からの 4 化合物を取出したが,

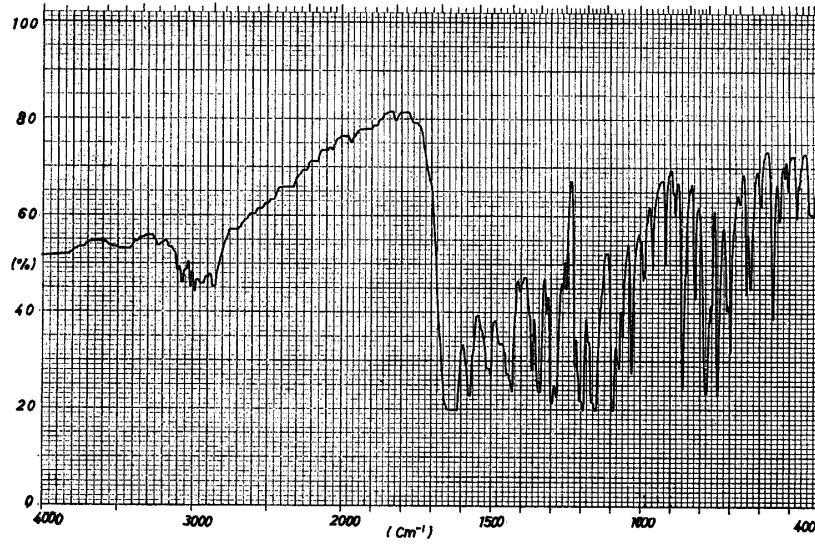


図3 a pinostrobin
の IR 図

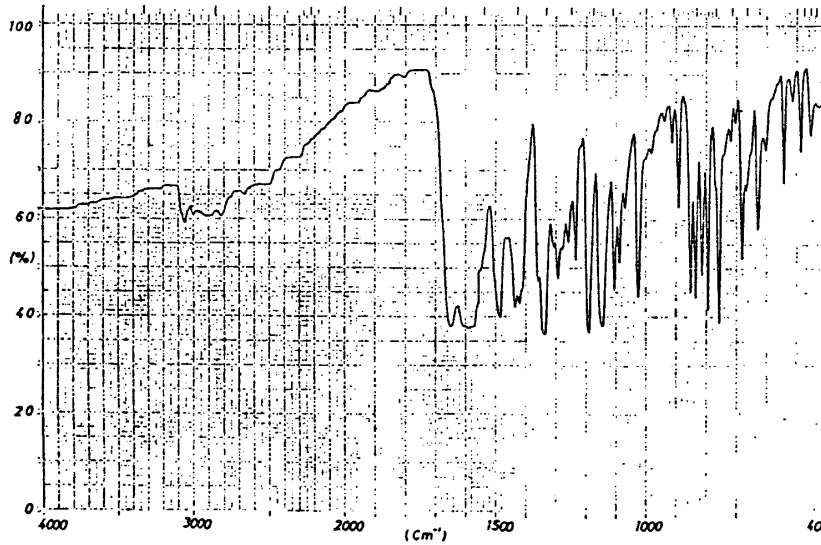


図3 b tectochrysin
の IR 図

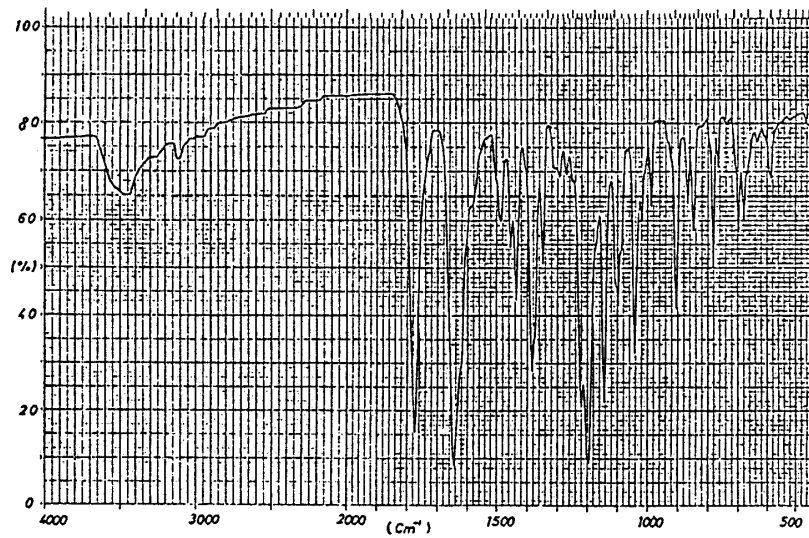


図3 c chrysin diacetate
の IR 図

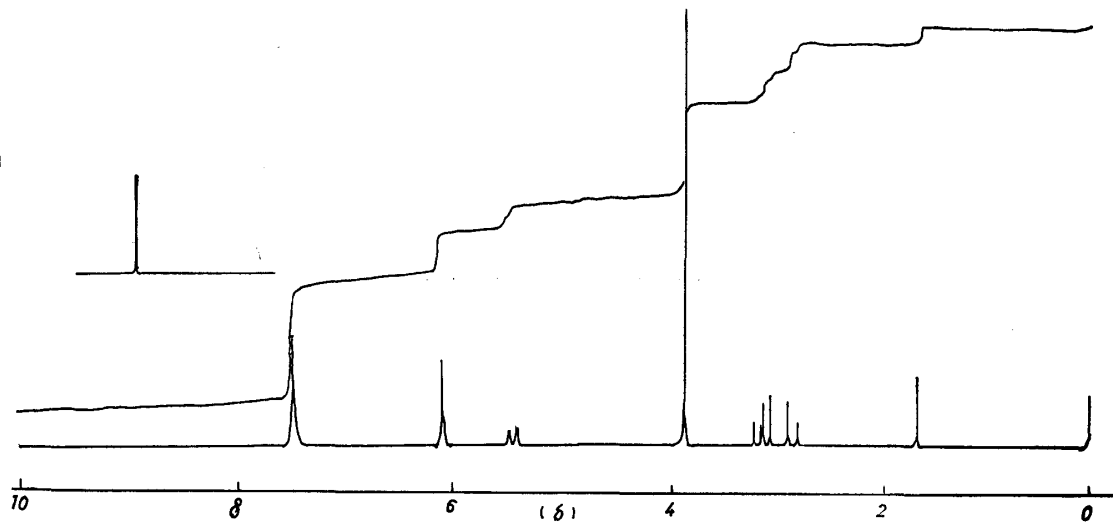


図4 a pinostrobin の NMR

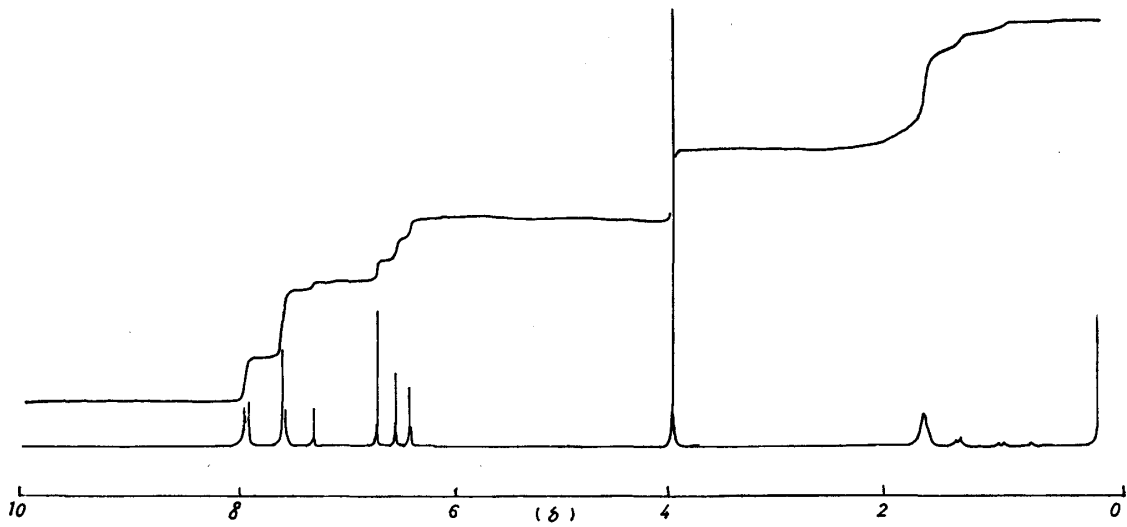


図4 b tectochrysin の NMR

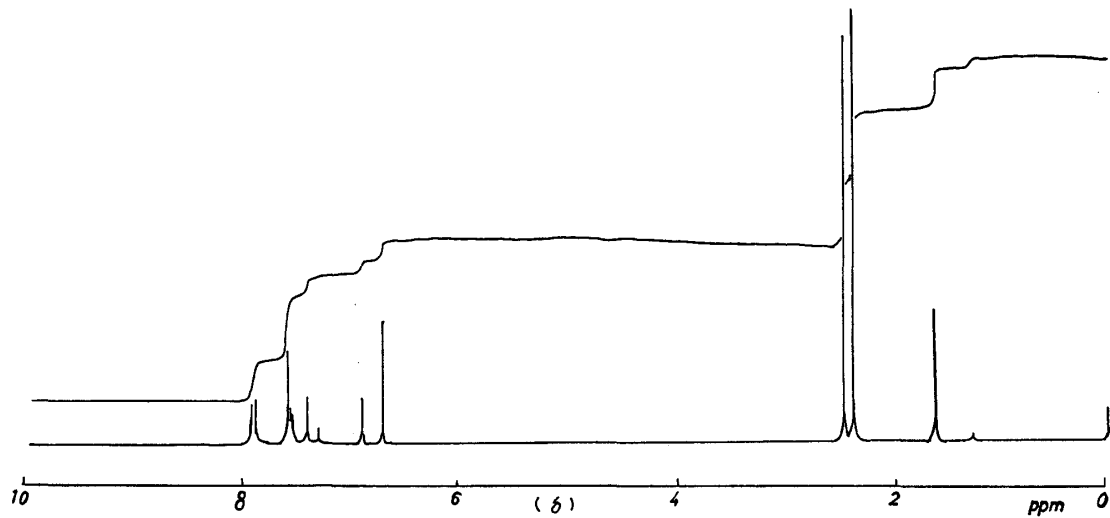


図4 c chrysin diacetate の NMR

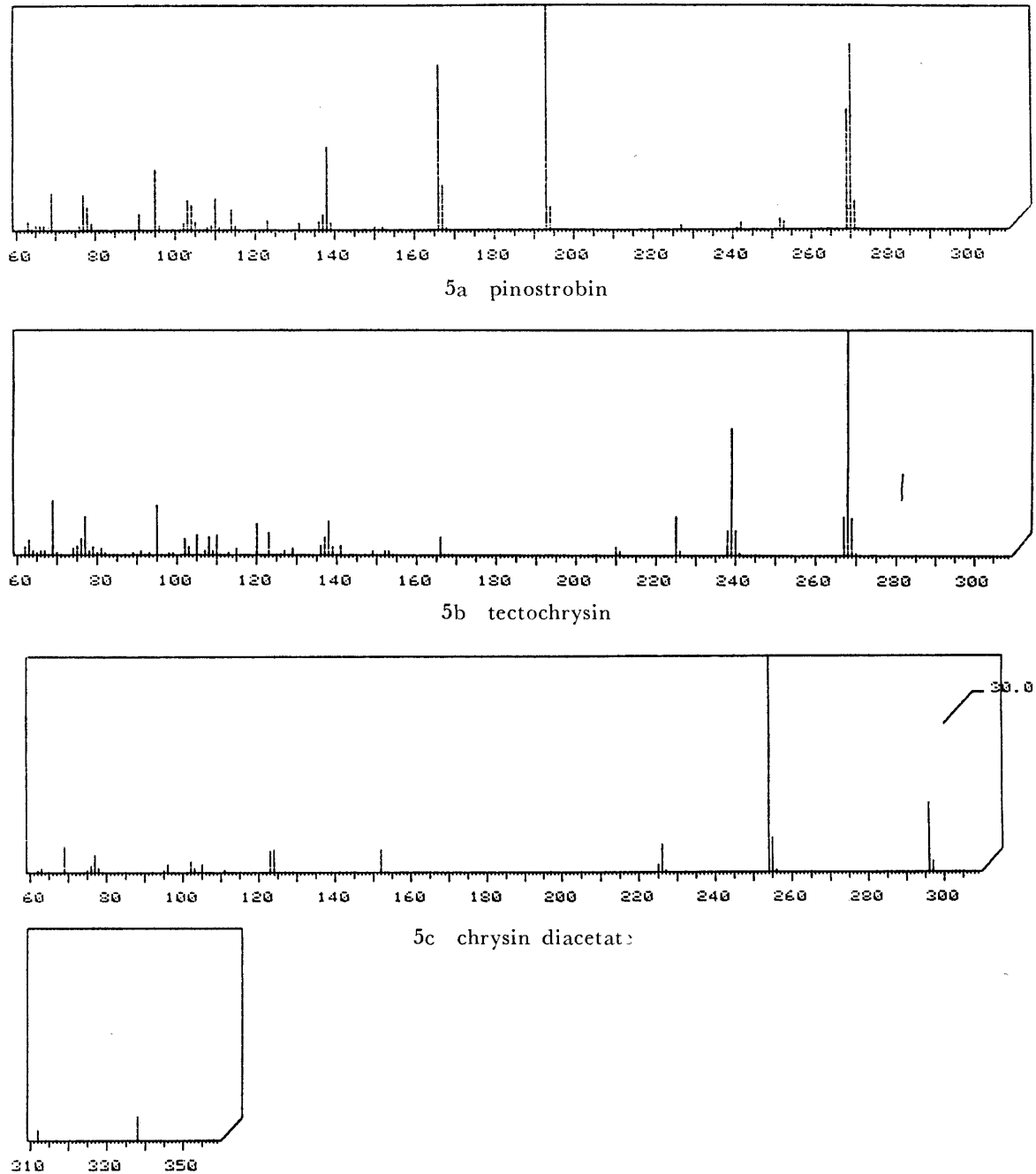


図5 化合物の質量分析

他の化合物は未だカラムに残留している可能性も否定できない。然し乍ら Haploxyton では Diploxyton (硬松類) と異なり少量多種の形の存在はありうることである。

文 献

- 1) H. ERDTMAN: "Biochemistry of Wood" K. KRATZL and G. BILLEK 編, Pergamon Press (1958)
- 2) G. LINDSTEDT and A. MISIORNY: Acta Chem. Scand., 5, 121 (1951)
- 3) 近藤民雄, 伊藤博之, 三好智三: 林試研報, No. 78, 79 (1955)

- 4) 李 陽根, 劉 貴生, 方 桂珍: 東北林業大学学報, **14**, 120 (1986)
- 5) 北尾弘一郎, 佐藤 惺: 新改版, 農芸化学実験書 (第3巻) 産業図書 161 (1965)
- 6) G. LINDSTEDT: Acta Chem. Scand., **4**, 1246 (1950)
- 7) G. LINDSTEDT: ibid., **3**, 1375 (1949)
- 8) T.J. MABRY, K.R. MARKHAM and M.B. THOMAS: "The Systematic Identification of Flavonoids", pp. 253~343, Springer-verlag (1970)
- 9) E. von RUDLOFF and A. SATO: Can. J. Chem., **41**, 2165 (1963)
- 10) 化学大辞典 3巻, 103 共立出版 (1967)