



エゾマツ(*Picea jezoensis*)材のフェノール成分(第2報):
Ketomatairesinol, Matairesinolの単離および数種の
フェノール類の確認

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2022-06-07 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 大森, 茂俊, 荒上, 聡, 篠田, 善彦 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12099/5508

エゾマツ (*Picea jezoensis*) 材のフェノール成分 (第2報)

— Ketomatairesinol, Matairesinol の単離

および数種のフェノール類の確認 —

大森茂俊*・荒上 聰**・篠田善彦

木材化学研究室

(1987年7月31日受理)

Phenolic Constituents of *Picea jezoensis* Carr. II

— Isolation of Ketomatairesinol, Matairesinol and
Identification of Several Phenolic Compounds —

Shigetoshi OMORI*, Satoshi ARAGAMI** and Yoshihiko SHINODA

Laboratory of Wood Chemistry

(Received July 31, 1987)

SUMMARY

Several phenolic compounds were researched for in alcohol-benzene (1 : 2) extracts of Ezomatsu (*Picea jezoensis*; Pinaceae) wood, which is commonly distributed in the northern island of Japan. The extract was fractionated into petroleum ether soluble and insoluble parts. The petroleum ether insoluble part was chromatographed on silica gel column and fractionated into 8 fractions (A, B, C, D, E, F, G and H).

Ketomatairesinol (I) and matairesinol (IV) were isolated from Fraction D in the petroleum ether insoluble part and identified by instrumental analysis. Vanillin (II), vanillic acid (III) and tetrahydro-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-4-(4-hydroxy-3-methoxybenzoyl)-3-furan methanol (V) were identified in the combined Fraction A through D. The compound, tetrahydro- α^4 , 2-bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3, 4-furandimethanol (VI) was identified in Fraction E.

Res. Bull. Fac. Agr. Gifu Univ. (52) : 141—146, 1987.

要 約

これまでにエゾマツ材 (*Picea jezoensis*, Pinaceae) のアルコール・ベンゼン抽出物より数種のフェノール性化合物を単離、同定して報告した¹⁾²⁾。前報に引き続いて石油エーテル不溶部を検索し、そのDフラクションより ketomatairesinol (I) および matairesinol (IV) を単離した。また、フラクションDより化合物 (I) および (IV) を除いたもの、およびA, B, Cの各フラクションを混合して、薄層クロマトグラフィーおよびペーパークロマトグラフィーに供し、標品と比較検討することにより、vanillin (II), vanillic acid (III) および tetrahydro-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-4-(4-hydroxy-3-methoxyben-

* SUNY, College of Environmental Science and Forestry, Syracuse, New York 13210.

** 北越製紙

zoyl)-3-furan methanol (V) を同定すると共に、フラクション E には tetrahydro- α^4 , 2-bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3, 4-furandimethanol (VII) が存在することを確認した。

結 言

著者らは、リグニンの関連物質として、エゾマツ (*Picea jezoensis*) 材のフェノール成分、特にフェニールプロパン型化合物の検索を行なっている¹⁾²⁾。最近リグニン分解物と抽出成分の区別を困難にするような化合物が抽出成分化学のサイドから多数報告されている^{3)~7)}。

先報¹⁾²⁾でエゾマツ材のアルコール・ベンゼン (1 : 2) 抽出物の石油エーテル不溶部より(-)- α -conidendrinsin, (-)-hydroxymatairesinol, coniferylaldehyde および(+)-pinoresinol の単離、同定について述べた。今回は前報²⁾で推定するとどまった化合物, ketomatairesinol を同定した他に, matairesinol を単離, 同定すると共に, ペーパークロマトグラフおよび薄層クロマトグラフ法により, 更に数種のその他の化合物の確認を行なったものである。

材料および方法

1. 試料の調製

エゾマツ材を厚さ 5 cm に製材し, 電動カンナとウィレー・ミルを用いて粉碎し 60 mesh の篩を通過する木粉 5 kg を調製した。これをアルコール・ベンゼン (1 : 2) 混合液で 48 時間熱抽出した。抽出液は約 1 l に濃縮し, 前報²⁾に従って分別した。そのうち石油エーテル不溶部を A, B, C, D, E, F, G および H の各フラクションにシリカゲルカラムを用いて大分けした。

各化合物の機器分析については, UV スペクトルは日立 634 型, IR スペクトルは日本分光 IRA-1 型, 核磁気共鳴は日立 R-22 (90MHz) 型および質量分析は日立 RMU-6 MG 型の各スペクトロメーターで, また旋光度はアタゴ偏光計 Polax で測定した。

2. 化合物 (I) の単離

石油エーテル不溶部のフラクション D²⁾ からシリカゲルカラムを用いて約 420 mg のオイル状物質を単離し, 水より結晶化させた (mp. 68-71°C)。一部を無水酢酸とピリジンで一昼夜室温で処理してアセチル化した。結晶化しなかった。

3. 化合物 (IV) の単離

石油エーテル不溶部の D フラクション²⁾ よりシリカゲルカラム (3 × 87 cm) を用い, 展開液, シクロヘキサノン・アセトン (2 : 1) で流し, フラクション 109-120 を減圧濃縮し, 更にシリカゲルカラム (2 × 60 cm) を用い, 展開液クロロホルム-n-ブタノール (80 : 1) で流し, フラクション 23-31 を集めた。減圧

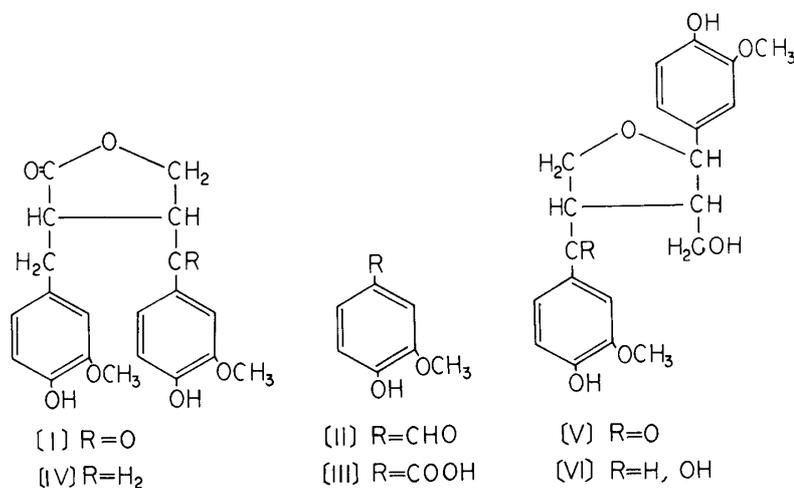


Fig. 1. The Structure of Compound I-VI

濃縮し、少量のメタノール-水を加え放置すると無色板状晶が析出してきたのでメタノール-水で再結晶し、62mgを得た。mp. 70-71°C.

4. クロマトグラフィーによる化合物の確認

石油エーテル不溶部のフラクションA-Dを集めた部分、フラクションEおよびフラクションFを薄層およびペーパークロマトグラフィーにより既知の化合物と比較検討を行なった。その結果、フラクションA-Dの部分には vanillin (II), vanillic acid (III) および tetrahydro-2-(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)-4-(4-hydroxy-3-methoxybenzoyl)-3-furan methanol(V)の、フラクションEには, tetrahydro- α^4 , 2-bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3, 4-furandimethanol (VI) の存在することが、それぞれ確認できた (Fig. 1)。

結果と考察

エゾマツ材のアルコール・ベンゼン抽出物量には個体差があり、1%前後から4%前後の値を示し、一定しないようであり、中には0.6%という報告さえみられる。

1. Ketomatairesinol (I)

化合物(I)は石油エーテル不溶部のフラクションDより単離され、展開液G-1 (キシレン-ジメチルホルムアミド9:2)のPPCでRf値0.41, ジアゾ化スルファニル酸で赤紫色を呈する。展開液GS-1 (トルエン-ギ酸エチル-ギ酸5:4:1)のシリカゲルTLCでRf値0.51, 50%硫酸噴霧後に加熱処理を行なうとピンク色を示した (Table 1)。

Table 1. Chromatography and Color Reaction

Compounds	Rf-Value	Color Reaction	Solvent
Compound I	0.41	reddish violet	PPC G-1 ^{c)}
Compound II	0.59	orange	
Compound III	0.35	orange	
Compound IV	0.46	pink	
Compound V	0.22	red	
Compound VI	0.14	orange	
Compound I	0.51	pink	Silica Gel TLC, GS-1 ^{d)}
Compound II	0.56	yellowish green	
Compound III	0.46	gray	
Compound IV	0.50	brown	
Compound V	0.37	brown	
Compound VI	0.35	reddish violet	

a) sprayed with diazotized sulfanilic acid in 2% Na₂CO₃aq.

b) sprayed with 50% H₂SO₄ followed by heating at 105°C

c) G-1 : xylene/dimethylformamide 9 : 2

d) GS-1 : toluene/ethylformate/formic acid 5 : 4 : 1

呈色反応はジアゾ化スルファニル酸で赤紫色, キノンモノクロロイミド, 塩化第2鉄およびフロログルシン塩酸で陰性, 2,4-ジニトロフェニールヒドラジンでオレンジ色を呈した。

旋光度では $[\alpha]_D^{25} = +13.5^\circ$ (C=2.6, in acetone) という測定値が得られた。

UVスペクトルは $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}} \text{nm} (\log \epsilon) : 232 (4.57), 282 (4.37), 310 (4.25) ; \lambda_{\max}^{0.1N-\text{NaOH}} \text{nm} (\log \epsilon) : 258 (4.24), 380 (4.64)$ とアルカリ溶液中で大きく長波長に極大値がシフトしており, フェノール環と共役したカルボニル基の存在を示唆している。

IRスペクトルは 3400cm^{-1} に水酸基による強い吸収, $2940, 2840 \text{cm}^{-1}$ にメチル, メチレン基による吸収, 1770cm^{-1} にはラクトン環の吸収, 1670cm^{-1} には共役カルボニルによる吸収および $1590, 1520 \text{cm}^{-1}$ にはベン

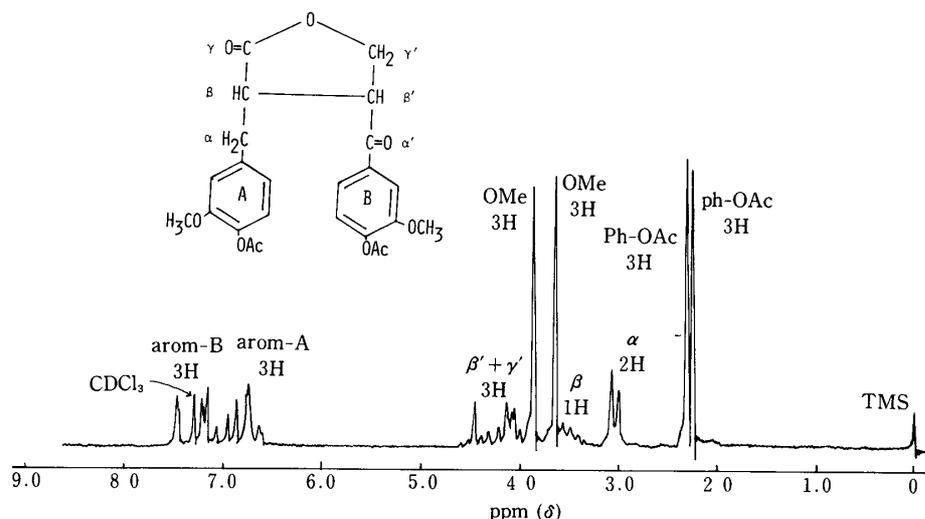


Fig. 2. NMR spectrum of Diacetate of Compound II

ゼン環の二重結合に由来する吸収がそれぞれ見られた。アセチル誘導体の IR スペクトルでは 3400cm^{-1} 付近の水酸基による吸収が消失している。 2960cm^{-1} にはメチル、メチレン基による吸収、 1770cm^{-1} にはラクトンおよびアセチル基による吸収、 1680cm^{-1} には共役カルボニル基に由来する吸収、そして 1600 , 1510cm^{-1} にはベンゼン環に由来する吸収がそれぞれ認められた。

マススペクトルは m/z 372 (M^+), 221, 194, 151, 137 に主なピークを示し、アセチル誘導体では m/z 456 (M^+), 414 ($M^+ - \text{COCH}_2$), 372 ($414 - \text{COCH}_2$), 221, 194, 151 等に強いピークを示した。

アセチル誘導体の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルはテトラメチルシランを内部標準として重クロロホルム溶液で測定した (Fig. 2)。 δ (ppm) : 7.00~7.67 (3H, m, ベンゼン環 B), 6.60~7.00 (3H, m, ベンゼン環 A), 3.90~4.55 (3H, m, 側鎖 β' , γ'), 3.85 (3H, s, メトキシル基), 3.65 (3H, s, メトキシル基), 3.30~3.80 (1H, m, 側鎖 β), 3.03 (2H, d, 側鎖 α), 2.30 (3H, s, B 環フェノール性アセトキシル), 2.25 (3H, s, A 環フェノール性アセトキシル) とそれぞれのピークを示した。

以上の結果より化合物 (I) を (+)-ketomatairesinol と同定した。

Ketomatairesinol は Knof⁹⁾らにより 1957 年に Norway spruce のアセトン-水抽出液より単離されている。水から再結晶され, mp 70~72°C, アセチル誘導体の mp 122~123°C, 旋光度は $[\alpha]_D^{25} = +42.6^\circ$ (C = 4.0, in tetrahydrofuran) と報告されている。

著者らの単離した ketomatairesinol は mp 68~71°C とほぼ Knof らと同じ融点を示したが, アセチル誘導体の結晶化には成功しなかった。旋光度は $[\alpha]_D^{25} = +13.5^\circ$ (C = 2.6, in acetone) と Knof らの $+42.6^\circ$ に比べ小さな値を示しているが, これは溶媒, 濃度および装置の違いによるものと思われる。Ketomatairesinol はこれまで余り報告されていない。トウヒ類の材の成分や樹脂に含まれているものと思われる。量的には特に少ない化合物とは思われないが, 結晶しにくく, 結晶溶媒に水を使うという点などから分離が困難であるために報告例が少ないのであろう。Knof らのデータおよび今回の著者らのデータが参考となり, 今後おそらく松, モミ, トウヒおよびツガ類などから, この化合物の単離が期待される。

2. Matairesinol (IV)

化合物 (IV) は展開液 G-1 の PPC で Rf 値 0.46, ジアゾ化スルファニル酸で処理するとピンク色を呈し, 展開液 G S-1 のシリカゲル TLC で Rf 値 0.50, 50% 硫酸噴霧後の加熱で褐色を呈する (Table 1)。

呈色反応ではジアゾ化スルファニル酸でピンク色を呈した他は, キノンモノクロロイミド, 塩化第 2 鉄, 2,4-ジニトロフェニールヒドラジンおよびフロログルシン塩酸の各反応で陰性を示した。

アセチル誘導体の旋光度測定は $[\alpha]_D^{25} = -27.0$ (C = 1.5 in chloroform) を与えた。

UV スペクトルは $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}} \text{nm} (\log \epsilon)$: 229 (4.12), 282 (3.80); $\lambda_{\text{max}}^{0.1N-\text{NaOH}} \text{nm} (\log \epsilon)$: 246 (4.05), 290 (3.

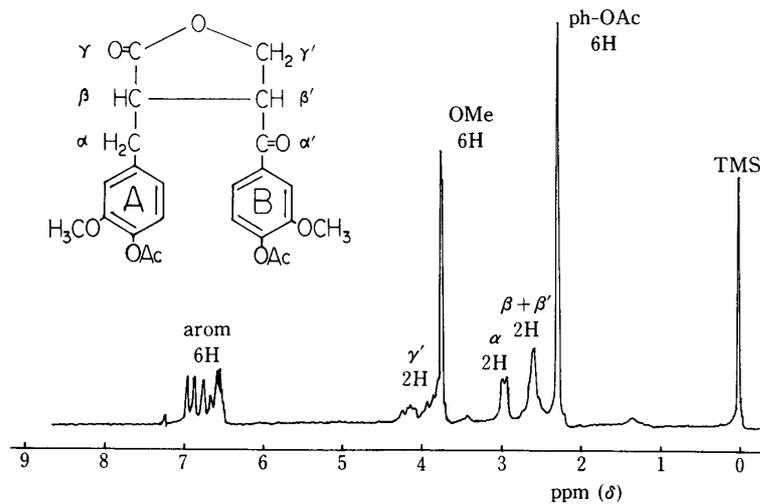


Fig. 3. NMR Spectrum of Diacetate of Compound IV

77) を示した。

I R スペクトルは 3400cm^{-1} に水酸基の強い吸収, $2930, 2840\text{cm}^{-1}$ にメチル, メチレンによる吸収, 1750cm^{-1} に γ -ラクトンに由来すると思われる吸収, $1590, 1510\text{cm}^{-1}$ にはベンゼン環の吸収がそれぞれ見られた。

マススペクトルは m/z 358 (M^+), 241, 221, 194, 175, 164, 137 (base ion), 132, 122 に主要なピークを示した。このフラグメンテーション・パターンは matairesinol に関する Duffield の結果¹³⁾ と良い一致を示した。アセチル誘導体のマススペクトルは m/z 442 (M^+), 400 ($M^+ - \text{COCH}_2$), 358 ($400 - \text{COCH}_2$), 137 等に強いピークが見られた。

アセチル誘導体の H-NMR スペクトルはテトラメチルシランを内部標準として重クロロホルム溶液で測定し, Fig. 3 に示した。 δ (ppm): 6.45~7.15 (6 H, m, ベンゼン環), 3.85~4.35 (2 H, m, 側鎖 γ, γ'), 3.78 (6 H, s, メトキシル基), 2.98 (2 H, d, 側鎖 α), 2.80~2.45 (4 H, m, 側鎖 α', β, β'), 2.30 (6 H, s, フェノール性アセトキシル) にそれぞれ帰属される。

以上の結果と別にアオモリトドマツから単離した本物質との比較により化合物 (IV) を (-)-matairesinol と同定した¹²⁾。Matairesinol は Easterfield らによってマキ科の New Zealand matai (*Podocarpus spicatus*) 心材より単離された lignan で Matai の由来も, ここから来たと思われる¹⁴⁾。今回単離された matairesinol の融点は $70-71^\circ\text{C}$ であり, 文献値 119°C ¹⁴⁾ よりもかなり低い値を示しているが, これは再結晶溶媒の影響によるものと考えられる¹⁵⁾。

Matairesinol (IV) は最近では Norway spruce 材⁸⁾, Hemlock 材⁹⁾¹⁰⁾ およびアオモリトドマツ材¹²⁾ の成分中に確認されている。

3. その他の化合物 (II, III, V, VI)

化合物 (I, IV) およびクロマトグラフ法で確認された化合物類 (II, III, V, VI) のクロマトグラフィーの挙動については Table 1 に示した。

Vanillin (II) および vanillic acid (III) はリグニンの分解物として多くの研究者により確認されており, また樹木, 植物の抽出成分としても多く確認され, 植物化学の分野では馴染みの深い化合物である。

Tetrahydro-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-4-(4-hydroxy-3-methoxybenzoyl)-3-furan-methanol (V) は, ごく最近トドマツからの単離が報告されている⁶⁾。著者らもこの化合物についてはアオモリトドマツ材中にその存在を確認している¹²⁾。

化合物 tetrahydroxy- α^4 , 2-bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3, 4-furandimethanol (VI) は Norway spruce¹¹⁾, トドマツ材⁶⁾ およびアオモリトドマツ材¹²⁾ より単離されている。

化合物 (V), (VI) についてはごく最近まで報告が見られなかった。これらの化合物はトウヒ, ツガ,

マツおよびモミ類に共通して存在するものと推定され、検索が進むにつれ、今後更に広範囲で確認されることが期待される。

文 献

- 1) 大森茂俊・榊原彰：エゾマツ材よりリグナン 2 種の単離・木材学会誌 **19** : 41-44, 1973.
- 2) 大森茂俊・吉田栄一：エゾマツ (*Picea jezoensis*) のフェノール成分—フェニールプロパン単量体および 2 量体の単離・岩大演習林報告 (13) : 55-68, 1982.
- 3) O. Theander : The Constituents of Conifer Needles III. Isolation of β -D-Glucosides of Guaiacyl Glycerol from *Pinus silvestris* L. Acta Chem. Scand. **19** (7) : 1972-1973, 1965.
- 4) G. M. Barton : The Presence of New Phenylcoumaran in Western Hemlock Sapwood. Bi-monthly Research Notes. **23** (3) : 21. 1967.
- 5) 竹原太賀志・小林忠秋・笹谷宜志：トドマツの抽出成分 (第 1 報) 傾斜樹幹のアテ材および反対側部位中のリグナンエステル. 木材学会誌 **26** (4) : 274-278, 1980.
- 6) 笹谷宜志・竹原太賀志・小林忠秋：トドマツの抽出成分 (第 2 報) 傾斜樹幹のアテ材および反対側部位のリグナン. 木材学会誌 **26** (11) : 759-764, 1980.
- 7) 笹谷宜志・竹原太賀志・三木啓司・榊原彰：カラマツ *Larix leptolepis* Gord. のフェノール成分. 北大演習林報告 **37** (3) : 837-860, 1980.
- 8) K. Freudenberg and L. Knof : Die Lignane Des Fichtenholzes. Ber. **90** : 2857~2869, 1957.
- 9) G. M. Barton and J. A. F. Gardner : The Occurrence of Matairesinol in Mountain Hemlock (*Tsuga mertensiana*), Western Hemlock (*Tsuga heterophylla*) and Balsam (*Abies amabilis*). J. Org. Chem. **27** : 322-323, 1962.
- 10) S. M. Navas and S. Omori : A Study of the Lignans in Eastern Hemlock (*Tsuga canadensis*). 岩大演習林報告 (12) : 29-89, 1981.
- 11) R. Andersson, T. Popoff and O. Theander : A New Lignan from Norway Spruce. Acta Chem. Scand. **29** (8) : 835~837, 1975.
- 12) 大森茂俊・小沢修二：アオモリトドマツ (*Abies mariesii* Mast.) の抽出成分. 未発表.
- 13) A. M. Duffield : Mass Spectrometric Fragmentation of Some Lignans. J. Heterocyclic Chem. **4** : 16-22, 1967.
- 14) M. W. Hearon and W. S. MacGregor : The Naturally Occurring Lignans. Chem. Reviews. **55** : 957-1068, 1955.
- 15) 化学大辞典編集委員会：“化学大辞典” 8, 東京 共立出版 864, 1974.