

針葉樹樹皮から得られたプロアントシアニジンの化学構造*

The Chemical Structures of Proanthocyanidins from Coniferous Barks*

鮫島 正浩**, 善本 知孝**

Masahiro SAMEJIMA** and Tomotaka YOSHIMOTO**

1. 緒 言

樹皮は樹木の肥大生長あるいは外界の気候条件への対応, さらに他の生物からの樹木の保護などのために物質代謝をさかに行っている組織である。したがって, 樹皮を構成する化学成分ならびにそれらの代謝などについては, 樹木生理学あるいは樹木生化学の立場から非常に興味をもたれる。

一方, 樹皮は樹幹の中の約10%前後の割合を占めている部分であり,¹⁾わが国の木材工業では一年間に約500万m³以上の樹皮が排出されている。²⁾これらの樹皮は現在のところは, まだ, ほとんど有効利用がなされていないが, 将来はフェノール性物質あるいは糖類などの資源となるバイオマスとみなすことができる。

このように樹皮が多く分野で重要性をひめているにもかかわらず, 樹皮の化学成分に関する過去の研究例は少ない。しかしながら, 樹皮の化学成分が木材のそれと比べるとかなり異っていることはよく知られている。³⁾特に抽出成分量については樹皮の場合は木材に比べて極端に多く, 乾重量に対して20~30%におよんでいるものもあり樹皮の化学成分の大きな特徴となっている。一方, 樹皮は形態学的あるいは組織学的にかなり著しい樹種差があることから,⁴⁾それを構成する化学成分についても相当な樹種差があると考えられる。

このような背景から著者らは樹皮の化学成分を体系的に分析していくことが必要であると考え, 日本産の有用針葉樹21種について樹皮のフェノール性抽出成分の検索を行った。その結果から, カヤをのぞく20種の針葉樹ではflavan-3-olおよびその重合物であるproanthocyanidinが多量に存在していることを種々の呈色反応によって明らかにした。⁵⁾さらに, 従来タンニン類として定量されてきた物質は多くの針葉樹ではproanthocyanidinであることを確認した⁶⁾。これら前報の結果から, proanthocyanidinは針葉樹の樹皮中では非常に特徴的でかつ重要な化学

* 本研究の内容の一部は第22回天然有機化合物討論会(1979年10月, 福岡)にて発表した。

**東京大学農学部林産学科

Department of Forest Products, Faculty of Agriculture, University of Tokyo.

成分であると言える。したがって、針葉樹樹皮のproanthocyanidin について、さらに詳細な研究が必要であると考えた。

本研究では、針葉樹樹皮のproanthocyanidin の化学構造について知見を得る目的で、樹皮から種々のflavan-3-olおよびproanthocyanidinの二量体の単離・同定を行った。さらに、樹皮のメタノール抽出物からproanthocyanidin のポリマーを精製し、その化学構造を調べた。

2. 実 験

2.1 樹皮試料

本研究に供試した樹皮はTable 1 に示した樹齢約20年前後の日本産針葉樹20種から得たものである。

Table-1. List of conifers tested

Scientific name	Japanese name	Location	Sampling date
<i>Chamaecyparis obtusa</i>	Hinoki	a	May, 1979
" <i>pisifera</i>	Sawara	a	May, 1980
<i>Juniperus chinensis</i>	Byakushin	a	May, 1980
<i>Thuja standishii</i>	Nezuko	a	May, 1980
<i>Thujopsis dolabrata</i>	Asunaro	a	May, 1980
<i>Podocarpus macrophyllus</i>	Inumaki	a	May, 1979
<i>Sciadopitys verticillata</i>	Kohyamaki	a	May, 1980
<i>Taxus cuspidata</i>	Ichii	a	May, 1979
<i>Cryptomeria japonica</i>	Sugi	a	May, 1979
<i>Abies firma</i>	Momi	a	May, 1979
" <i>sachalinensis</i>	Todomatsu	b	June, 1979
<i>Larix leptolepis</i>	Karamatsu	b	June, 1979
" <i>gmelinii</i>	Guimatsu	b	June, 1980
<i>Picea glehnii</i>	Akaezomatsu	b	June, 1980
" <i>jezoensis</i>	Ezomatsu	b	June, 1979
<i>Pinus pentaphylla</i>	Himekomatsu	a	May, 1980
" <i>thunbergii</i>	Kuromatsu	a	May, 1980
" <i>densiflora</i>	Akamatsu	a	May, 1979
<i>Tsuga sieboldii</i>	Tsuga	a	May, 1979
<i>Pseudotsuga japonica</i>	Togasawara	a	May, 1979

a: Tokyo University Forest in Chiba

b: Tokyo University Forest in Hokkaido

2.2 試料調製および抽出

生木より剝離した樹皮は約10日間、暗所にて風乾し、その後に外樹皮と内樹皮に分別した。本研究では成分の2次的変質の少ない内樹皮を成分分析の対象とした。内樹皮は、さらにウィリー・ミルで粉碎し16メッシュ以上の粒度の樹皮粉として抽出用試料とした。ただし、モミとトドマツについては、外樹皮と内樹皮の分別が困難であるため、全樹皮のまま粉碎して試料と

した。flavan-3-olおよび proanthocyanidin の抽出は、あらかじめベンゼンで脱脂した樹皮粉をメタノールを用いてソックスレー抽出器で16時間、抽出した。各樹種のメタノール抽出物量ならびにvanillin-HCl法で求めた全flavanol量 (flavan-3-olとproanthocyanidinの合計量) は前報に示した。⁵⁾

2.3 機器分析

高速液体クロマトグラフィーは、島津LC-830型機種を用いて行った。⁷⁾

質量スペクトルは日立RMU-6型機種を用いて測定した。試料室温度：160～220℃，イオン化電圧：70eV。

¹³C-NMR スペクトルは日本電子FX-100型FT-NMR測定装置を用いて測定した。重化溶媒：*d*₃-メタノール，内部基準：TMS (0.0ppm)，パルス：45°パルス，パルス間隔：1.8秒

2.4 化合物の単離

スギ (*Cryptomeria Japonica*)，トガサワラ (*Pseudotsuga japonica*)，カラマツ (*Larix leptolepis*)，およびモミ (*Abies firma*) の樹皮から得たメタノール抽出物より種々のflavan-3-olおよびproanthocyanidinの二量体を単離した。

各樹種のメタノール抽出物 (10g，凍結乾燥によって得た固形試料) に蒸留水200mlを加えて，サスペンションとした後，分液ロートを用いて酢酸エチル (500ml×5) で抽出した。得られた酢酸エチル可溶部は，スギ：4.5g，トガサワラ：4.5g，カラマツ：3.3g，モミ：1.1gであった。

各樹種の酢酸エチル可溶部についてSephadex LH-20 (2.5×38cm) カラムクロマトグラフィーを行った。溶出溶媒はエタノールを用いて，18mlごとに70フラクションを得た。

スギの酢酸エチル可溶部 (3.0g) のSephadex LH-20カラムクロマトグラフィーでは，フラクションNo.16-25から化合物S-1およびS-2の混合物 (0.7g) を，また，フラクションNo.45-65から化合物S-3およびS-4の混合物 (0.6g) を得た。さらに，化合物S-1およびS-2の分別はポリアミド・カラムクロマトグラフィー (1.0×62cm，ポリアミドC-200，和光製)，溶出液：イソプロピルアルコール：水=5：1 v/vで行った。⁸⁾そして，凍結乾燥によって化合物S-1 (230mg) およびS-2 (100mg) を得た。また，化合物S-3およびS-4の分別はセルロース・カラムクロマトグラフィー (2.0×45cm，アビセル，フナヨシ薬品製)，溶出液：5% v/v酢酸水溶液を用いて行った。分別したそれぞれの化合物は，さらに同様のクロマトグラフィーのシステムで2回精製した。そして，凍結乾燥によって化合物S-3 (50mg) およびS-4 (42mg) を得た。

トガサワラの酢酸エチル可溶部 (3.0g) のSephadex LH-20カラムクロマトグラフィーではフラクションNo.36-40から化合物Tを単離した。さらに，同様のシステムで2回クロマトグ

ラフィーを行って精製し、凍結乾燥によって化合物T (150mg) を得た。

カラマツの酢酸エチル可溶部 (3.0 g) の Sephadex LH-20 カラムクロマトグラフィーではフラクション No41-45 から化合物K を単離した。さらに、同様のシステムで2回クロマトグラフィーを行って精製してから、凍結乾燥によって化合物K (135mg) を得た。

モミの酢酸エチル可溶部 (1.0 g) の Sephadex LH-20 カラムクロマトグラフィーではフラクション No21-28 から化合物M-1, M-2, M-3 およびM-4 の化合物 (150mg) を得た。この混合物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (1.0×45cm, ワコーゲルC-200, 和光製), 溶出液: ベンゼン: アセトン = 1:1 v/v で, 化合物M-1 とM-2 の混合物 (60mg) および化合物M-3 とM-4 の混合物 (45mg) に分別した。さらに, M-3 とM-4 の混合物はポリアミド・カラムクロマトグラフィーで分別し, 凍結乾燥によって化合物M-3 (15mg) およびM-4 (10mg) を得た。

以上のようにして単離したそれぞれの化合物は高速液体クロマトグラフィーにおいてTable 2 に示したそれぞれの保持体積 (Retention volume) に単一のピークを与えた。

Table-2. High performance liquid chromatography of compounds isolated from coniferous barks

Compound	Retention time (min.)	Retention volume (ml)	Identification
S-1, M-1	10.4	11.4	(+)-Catechin(1)
S-2, M-2	14.4	15.8	(-)-Epicatechin(2)
M-3	6.2	6.8	(+)-Gallocatechin(3)
M-4	9.2	10.1	(-)-Epigallocatechin(4)
K	9.0	9.9	Procyanidin B-1(5)
T	12.1	13.3	Procyanidin B-2(6)
S-3	8.2	9.0	Procyanidin B-3(7)
S-4	10.3	11.4	Procyanidin B-4(8)

Apparatus: Shimadzu LC-830, Column: Licrosorb RP-8 (4.6×250mm), Pressure: 120kg/cm², Flow rate: 1.1 ml/min., Detection: UV at 280nm, Mobile phase: 5 %v/v Acetic acid/MeOH (100/0 → 60/40, linear increasing gradient of 2 %v/v MeOH/min.)

2.5 単離した化合物の構造解析

i) 質量スペクトル (MS)

化合物S-1 およびS-2 は分子イオンピークを290 (M⁺) に, また, 化合物M-3 およびM-4 は分子イオンピークを306 (M⁺) に与えた。それぞれの化合物をジアゾ・メタンでメチル化し, メチル化物S-1_{ME}, S-2_{ME}, M-3_{ME} およびM-4_{ME} を得た。S-1_{ME} およびS-2_{ME} はMS ピークを346 (M⁺), 180, 167, 165, 151 および137 に与えた。一方, M-3_{ME} およびM-4_{ME} はMS ピークを376 (M⁺), 346, 210, 195, 181, および167 に与えた。

また, 化合物S-3, S-4, T, およびK のメチル化合物S-3_{ME}, S-4_{ME}, T_{ME} およ

び K_{ME} はMSピークを690(M^+), 672, 511, 493, 479, 345, 344, 331, 327, 180, 167, 165および151に与えた。

ii) ^{13}C -NMRスペクトル

単離した8種の化合物の ^{13}C -NMRデータおよび各シグナルの帰属はTable 3に示した。

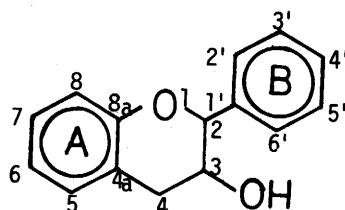


Table-3. ^{13}C -NMR chemical shifts of compounds isolated from coniferous barks
a) Flavan-3-ols

Compound	S-1	S-2	M-3	M-4
Heterocyclic ring				
C-2	82.6	79.3	82.6	79.3
C-3	68.3	66.9	68.3	67.0
C-4	28.7	29.1	28.5	28.7
A-ring				
C-4 _a	100.6	99.7	100.5	99.8
C-5	157.1	157.6	157.6	157.4
C-6	96.1	96.2	96.2	96.2
C-7	156.8	157.1	157.1	157.0
C-8	95.4	95.7	95.5	95.7
C-8 _a	157.6	157.6	157.7	157.4
B-ring				
C-1'	132.0	132.2	131.9	131.5
C-2'	115.2	115.2	107.2	106.9
C-3'	145.6	145.3	146.0	146.1
C-4'	145.6	145.2	133.3	132.9
C-5'	115.7	115.5	146.0	146.1
C-6'	120.0	119.3	107.2	106.9
Origin	<i>Cryptomeria japonica</i>	<i>Cryptomeria japonica</i>	<i>Abies firma</i>	<i>Abies firma</i>
Identification	(+)-Catechin(1)	(-)-Epicatechin(2)	(+)-Gallocatechin(3)	(-)-Epigallocatechin(4)

Table-3. (continued)

b) Procyanidin dimers

Compound		K	T	S-3	S-4
Heterocyclic ring					
Upper unit	C-2	76.8	77.0	83.9	83.9
	C-3	73.0	73.4	73.7	73.9
	C-4	37.0	37.0	38.6	38.8, 38.7*
Lower unit	C-2	82.1	79.6	82.4, 82.9*	80.0, 79.9*
	C-3	68.5	66.9	68.6, 69.0*	67.5, 67.9*
	C-4	28.1	29.4	28.7	30.1, 29.4*
A-rings					
C-4 _a (U. u.)		101.2	100.6	108.2	108.8, 108.3*
C-4 _a (L. u.)		102.2	100.6	102.3	101.7
C-5, -7, -8 _a		154.6, 155.4,	154.6, 156.2,	154.8, 155.7,	155.3, 156.0,
		155.6, 157.4,	157.6, 158.1,	155.9, 157.1,	156.4, 157.2,
		157.9		158.5	158.6
C-6, -8 (U. u.)		96.0, 96.5,	96.3, 96.6,	96.3, 96.6,	96.3, 97.0
		97.2	97.8	97.8	97.3, 97.8*
C-8 (L. u.)		107.2	107.5	107.2	107.2, 107.5*
B-rings					
					137.7, 132.2
C-1'		132.0, 132.5	132.5, 131.9	131.8, 132.5	132.4, 132.5
C-2'		115.3	115.3	115.5	114.9, 115.4
C-3', -4'		145.3, 145.8,	145.5, 145.8	145.6, 145.7,	145.7, 146.1,
		145.9		146.2	146.2, 146.6
C-5'		116.0	116.0	116.1	116.2
C-6' (U. u.)		119.3	119.4	120.6, 121.0*	120.6, 121.2*
C-6' (L. u.)		119.8	119.4	119.8, 120.2*	119.2
Origin		<i>Larix</i>	<i>Pseudotsuga</i>	<i>Cryptomeria</i>	<i>Cryptomeria</i>
		<i>leptolepis</i>	<i>japonica</i>	<i>japonica</i>	<i>japonica</i>
Identification		Procyanidin B-1(5)	Procyanidin B-2(6)	Procyanidin B-3(7)	Procyanidin B-4(8)

Internal standard: TMS, Solvent: *d*₃-Methanol

* These data suggested that procyanidins B-3(7) and B-4(8) have two conformers

U. u.: Upper unit, L. u.: Lower unit

2.6 ポリマーの精製

各樹皮のメタノール抽出物から前報⁷⁾で示した方法に従って, Sephadex G-25およびLH-20カラムトグラフィーを用いて, 分子量約1,000以上のproanthocyanidinのポリマーを含むポリマー・フラクションを精製し得た。

2.7 ポリマーのtoluene- α -thiolによる分解および分解生成物の単離

スギ, アカマツ (*Pinus densiflora*), およびモミのポリマーをそれぞれtoluene- α -thiolで分解し分解生成物の単離を行った。各ポリマー (1.0 g)をtoluene- α -thiol (5 ml), 酢酸 (5

ml) およびエタノール (10ml) と混合し, N_2 下, 120℃で24時間, 還流させ反応を行った。反応終了後, 反応液から溶媒をエバポレーターで溜去し, 油状の分解生成物の混合物を得た。

分解生成物の単離はシリカゲル・カラムクロマトグラフィー (2.5×80cm, ワコーゲルC-200, 和光製), 溶出液: ベンゼン: アセトン = 8 : 1 v/v → 2 : 1 v/v で行った。

スギのポリマーの分解反応では, 5種の分解生成物として化合物DS-1 (70mg), DS-2 (350mg), DS-3 (90mg) およびDS-4とDS-5の混合物 (220mg) を得た。

アカマツのポリマーの場合は, 分解生成物DA-1 (550mg) およびDA-2 (40mg) を得た。

モミのポリマーの場合は, 分解生成物DM-1からDM-8までの8種の化合物を確認し, このうち, DM-4 (ややDM-5を含む, 20mg), DM-5 (90mg) およびDM-6 (110mg) を上記のクロマトグラフィーによって単離して得た。

以上のようにして得られた各分解生成物は高速液体クロマトグラフィーにおいて, Table 4 に示した保持体積 (Retention volume) にそれぞれのピークを与えた。

Table-4. High performance liquid chromatography of thiolysis products from polymers

Compound	Retention time (min.)	Retention volume (ml)	Identification
DS-4, DA-2, DM-7	5.0	8.0	(+)-Catechin (1)
DS-5, DM-8	7.6	12.2	(-)-Epicatechin (2)
DS-1, DM-1	14.8	23.7	(2R, 3R, 4R)-Bezylthioflavan-3, 3', 4', 5, 7-pentanol (9)
DM-2, DM-2	15.5	24.8	(2R, 3R, 4S) - " (10)
DM-3, DA-2, DM-3	16.9	27.0	(2R, 3S, 4S) - " (11)
DM-4	11.8	18.9	(2R, 3R, 4R)-Bezylthioflavan-3, 3', 4', 5, 5', 7-hexanol (12)
DM-5	12.8	20.5	(2R, 3R, 4S) - " (13)
DM-6	13.6	21.8	(2R, 3S, 4S) - " (14)

Apparatus: Shimadzu LC-830, Column: Zorbax ODS (4.6×150mm),

Pressure: 60kg/cm², Flow rate: 1.6 ml/min., Detection: UV at 280 nm, Mobile phase: 5 %v/v Acetic acid/MeOH (100/0 → 20/80, linear increasing gradient of 4 %v/v MeOH/min.)

2.8 チオール分解生成物の構造解析

i) 質量スペクトル

化合物DS-1, DS-2, DS-3, DM-4, DM-5 およびDM-6 をジアゾ・メタンでメチル化し, それぞれのメチル化物DS-1_{ME}, DS-2_{ME}, DS-3_{ME}, DM-4_{ME}, DM-5_{ME} およびDM-6_{ME} を得た。

メチル化物DS-1_{ME}, DS-2_{ME} およびDS-3_{ME} はMS ピークを468 (M^+), 359, 345, 344, 327, 316, 191, 180, 167, 165, 151, 124, に与えた。

一方、メチル化物DM-4_{ME}, DM-5_{ME}, およびDM-6_{ME}はMSピークを498 (M⁺), 389, 375, 374, 357, 346, 210, 195, 191, 181, 167および124に与えた。

ii) ¹³C-NMRスペクトル

分解生成物DS-1, DS-2, DS-3, DM-4, DM-5, およびDM-6の¹³C-NMRスペクトルとその帰属をTable 5に示した。各シグナルの帰属はflavan-3-olのデータならびにオフレゾナンス法および選択的デカップリング法を用いて行った。

Table-5. ¹³C-NMR chemical shifts of thiolysis products of polymers

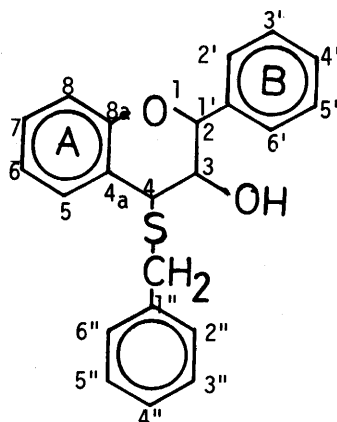
Compound	DS-1	DS-2	DS-3	DM-4 *	DM-5	DM-6
Heterocyclic ring						
C-2	83.5	79.2	75.6	83.5	79.4	75.4
C-3	76.5	72.3	71.8	76.5	72.4	71.3
C-4	46.9	45.2	44.0	46.5	45.2	45.2
A-ring						
C-4 _a	102.4	102.5	100.2		102.5	102.4
C-5	158.8	157.8	159.0		157.8	158.3
C-6	98.2	96.6	97.0		96.6	96.6
C-7	159.4	159.5	159.2		159.5	158.8
C-8	96.6	95.3	95.8		95.5	95.8
C-8 _a	158.7	156.5	157.3		157.0	157.0
B-ring						
C-1'	131.6	131.7	132.0		131.0	131.2
C-2'	115.7	116.0	115.3		108.4	106.9
C-3'	146.5	146.6	146.1		146.9	146.2
C-4'	146.3	146.0	145.9		132.0	132.9
C-5'	116.0	116.2	116.0		146.9	146.2
C-6'	120.2	121.1	119.2		108.4	106.9
-S-CH ₂ -	36.3	39.1	38.0	36.5	39.1	38.1
Phenyl ring						
C-1''	139.8	140.3	140.5		140.3	139.8
C-2''	130.3	130.2	130.0		130.3	129.9
C-3''	129.4	129.2	129.5		129.5	129.2
C-4''	127.9	127.7	127.9		127.8	127.7
C-5''	129.4	129.2	129.5		129.5	129.2
C-6''	130.3	130.2	130.0		130.3	129.9
Identification	Structure (9)	" (10)	" (11)	" (12)	" (13)	" (14)

Internal standard: TMS, Solvent: d₃-MeOH

* Chemical shifts of A-, B-, and phenyl rings of compound DM-4 could not be determined owing to existence of compound DM-5 as impurity in this compound

2.9 ポリマーの¹³C-NMRスペクトル

針葉樹20種から得たポリマーの¹³C-NMRスペクトルの各シグナルの帰属をTable 6に示した。

Table-6. ^{13}C -NMR chemical shifts of the polymers from coniferous barks (No. 1)

Origin	<i>Chamaecyparis obtusa</i>	<i>Chamaecyparis pisifera</i>	<i>Juniperus chinensis</i>	<i>Thuja standishii</i>	<i>Thujopsis dolabrata</i>
Heterocyclic rings					
Ext. u.	C-2	83.8(t)m, br 77.1(c)w, br	83.5(t)m, br 77.2(c)w	83.7(t)w, br 77.1(c)m, br	83.8(t)m, br 77.8(c)w, br 77.4(c)m, br
	C-3	73.6(t)m, br 73.2(c)w, br	73.4 m, br	73.5 m, br	73.5 m, br 73.1 m, br
	C-4	39.1(t)m, br 37.8(c)m, br	38.9(t)m, br 37.7(c)w, br	39.1(t)m, br 37.6(c)m, br	39.0(t)m, br 37.5(c)m, br
Term. u.	C-2	83.4(t)w, br 79.6(c)w, br	82.3(t)w, br 79.6(c)w, br	82.2(t)w, br 79.8(c)w, br	82.8(t)w, br 79.7(c)w, br 79.6(c)w, br
	C-3	68.5(t)w, br 67.4(c)w, br	68.5(t)w, br 67.4(c)w, br	68.3(t)w, br 67.6(c)w, br	68.6(t)w, br 67.5(c)w, br 67.4(c)w, br
	C-4	30.5 w, br	30.5 w, br	30.5 w, br	30.1 w, br 30.6 w, br
A-rings					
C-4 _a	108.9 w, br			108.4 m, br	109.3 w, br
	107.6 m, br	107.5 m, br	107.5 m, br	107.4 m, br	107.1 m, br
	102.2 w, br		102.3 w, br		102.3 w, br
C-6, 8 _{sub}	100.7 w, br	101.1 w	101.0 w, br		101.2 w, br
	98.0 m, br	98.0 m, br 96.8 m, br	97.8 m, br 96.5 m, br	97.9 m, br 96.6 m, br	98.0 m, br 96.6 m, br
	157.9 s, br 156.7 s, br 155.7(t)s, br	157.0 s 155.5(t)s	157.0 s 155.7(t)m 154.7(c)m	157.0 s 155.7(t)s	157.0 s 155.8(t)s, br
B-rings					
C-1'	132.3(c)m 132.0(t)s	132.0(t)s	132.4(c)s 132.0(t)m	132.0(t)s	132.3(c)s 132.0(t)s
	115.2 s	115.4 s	115.1 s	115.3 s	115.3 s
	145.8 vs	145.7 vs	145.7 vs	145.9 vs	145.8 vs
C-2'	116.2 vs	116.2 vs	116.1 vs	116.1 vs	116.2 vs
	121.1(t)s 119.2(c)s	121.0(t)m, br 119.2(c)m	121.4(t)m, br 119.2(c)m	120.9(t)s 119.3(c)w	120.8(t)m 119.1(c)m

Table- 6. continued (No. 2)

Origin	<i>Podocarpus macrophyllus</i>	<i>Sciadopitys verticillata</i>	<i>Taxus cuspidata</i>	<i>Cryptomeria japonica</i>	<i>Pseudotsuga japonica</i>
Heterocyclic rings					
Ext. u. C-2	83.5(t)m, br	83.5(t)w, br	83.7(t)m, br	83.4(t)m, br	83.7(t)w, br
	77.0(c)m, br	77.0(c)m, br	77.3(c)m, br	77.3(c)w, br	76.9(c)m, br
C-3	73.2 m, br	73.4 m, br	73.5(t)m, br 73.1(c)m, br	73.6 m, br	73.1(c)m, br
C-4	39.1(t)m, br	37.2(c)m, br	39.5(t)m, br	38.8(t)m, br	39.1(t)w, br
	37.5(c)m, br		37.5(c)m, br		37.6(c)m, br
Term. u. C-2	n. d.	81.7(t)w, br 79.7(c)w, br	79.7(c)w, br	79.8(c)w, br	79.5(c)w, br
C-3	68.7(t)w, br	68.3(t)w, br	68.7(t)w, br 67.8(c)w, br	68.5(t)w, br 67.2(c)w, br	67.4(c)w, br
C-4	n. d.	29.4 w, br	n. d.	30.4 w, br	30.5 w, br
A-rings					
C-4 _a	107.2 m, br	107.5 m, br	107.5 m, br	108.9 w, br	107.6 m, br
C-6, 8 _{sub}	102.1 w, br	102.0 m, br	102.3 w, br	107.4 m, br	100.7 m, br
	101.1 w, br	100.6 w, br	100.7 w, br		
C-6, 8 _{unsub}	97.8 m, br	97.8 m, br	97.9 m, br	97.6 m, br	97.7 m, br
	96.8 m, br	96.7 m, br	96.9 w, br	96.7 w, br	96.7 m, br
C-5, 7, 8 _a	157.0 s,	156.6 s, br	156.9 s, br	156.8 s,	156.9 s
	156.7 s	154.7 m	155.9 s, br	156.5 s	156.2 s
	155.5 m			155.4 m	155.5 m, br
	154.7 w				
B-rings					
C-1'	132.0(t)s	132.4(c)s 131.9(t)m	132.1 s, br	132.0(t)s	132.3(t)m 131.9(c)m
C-2'	115.2 m	115.2 s	115.4 s	115.3 s	115.2 s
C-3' -4'	145.8 vs	145.7 vs	146.0 vs	145.8 vs	145.6 vs
C-5'	116.2 vs	116.1 vs	116.3 vs	116.3 vs	116.2 vs
C-6'	121.0(t)m	121.2(t)w	121.3(t)m	121.2(t)m, br	119.4(c)s
	119.5(c)m	119.1(c)s	119.3(c)m	119.3(c)w, br	

Table—6. continued (No. 3)

Origin	<i>Larix leptolepis</i>	<i>Larix gmelinii</i>	<i>Pinus petaphylla</i>	<i>Pinus thunbergii</i>	<i>Pinus densiflora</i>
Heterocyclic rings					
Ext. u. C-2	83.2(t)w, br 77.0(c)m, br	83.5(t)w, br 77.2(c)m, br	83.6(t)w, br 77.0(c)m	77.2(c)m, br	77.2(c)m, br
C-3	73.1 m, br	73.4 m, br	73.1 m, br	73.1(c)m, br	73.1(c)m, br
C-4	37.8(c)m, br	37.6(c)m, br	37.8(c)m, br	37.7(c)m, br	37.7(c)m, br
Term. u. C-2	82.3(t)w, br	82.4(t)w, br 79.7(c)w, br	82.1(t)w, br	82.5(t)w, br	82.1(t)w, br
C-3	68.8(t)w, br	68.5(t)w, br	68.8(y)w, br	68.6(t)w, br 68.3(t)w, br	68.6(t)w, br
C-4	30.6 w, br	30.4 w, bt	30.4 w, br	30.2 vw, br	30.7 w, br
A-rings					
C-4 _a	107.6 m, br	107.6 m, br	107.6 m	108.8 w	107.7 m
C-6, 8 _{sub}	102.3 m, br	102.3 m, br	102.3 w 101.3 w	107.6 m 102.4 m 101.3 w	102.4 m 100.9 w
C-6, 8 _{unsub}	97.7 m, br	98.0 m, br	97.9 m, br 96.8 m, br	97.9 m, br 96.5 m, br	98.0 m, br 96.7 m, br
C-5, 7, 8 _a	157.1 s 156.6 s 154.8(c)s	157.3 s 156.7 s 154.8(c)s	156.9 s 155.9 s 154.9(c)s	157.3 s 156.8 s 155.8 m 154.9(c)s	157.4 s 156.9 s 154.9(c)s
B-rings					
C-1'	132.4(c)s	132.5(c)s	132.5(c)s	132.5(c)s	132.6(c)s
C-2'	115.4 s	115.3 s	115.3 s	115.3 s	115.3 s
C-3' -4'	145.7 vs	145.8 vs	145.9 vs	145.9 vs	145.9 vs
C-5'	116.2 vs	116.1 vs	116.2 vs	116.2 vs	116.2 vs
C-6'	119.4(c)s, br	119.2(c)s	121.2(t)m 119.1(c)s	121.0(t)w, br 119.1(c)s	119.1(c)s

Table- 6. continued (No. 4)

Origin	<i>Tsuga sieboldii</i>	<i>Picea glehnii</i>	<i>Picea jezoensis</i>	<i>Abies firma</i> * _a	<i>Abies sachalinensis</i> * _a
Heterocyclic rings					
Ext. u. C- 2	77. 0(c)m, br	77. 8(c)m, br	77. 0(c)m, br	83. 9(t)m, br 77. 1(c)m, br	84. 0(t)m, br 77. 0(c)m, br
C- 3	73. 2 m, br	74. 8 m, br 71. 5 m, br	73. 4(c)m, br	73. 5 m, br	73. 2 m, br
C- 4	37. 5(c)m, br	37. 8(c)m, br	37. 7(c)m, br	39. 5(t)m, br 37. 7(c)m, br	39. 5(t)m, br 37. 5(c)m, br
Term. u. C- 2	82. 5(t)w, br 79. 6(c)w, br	n. d.	82. 6(t)w, br	79. 5(c)w, br	79. 2(c)w, br
C- 3	68. 8(t) 67. 1(c)w, br	n. d.	68. 7(t)w, br	68. 3(t)w, br	68. 6(t)w, br 66. 8(c)w, br
C- 4	32. 1-29. 5w, br	n. d.	30. 6 w, br	n. d.	30. 7 w, br
A-rings					
C-4 _a	107. 7 m	107. 6 m, br	107. 7 s	108. 4 s, br	108. 3 s, br
C-6, 8 _{sub}	102. 3 m	102. 4 m, br	102. 3 m	107. 1 s 102. 3 m, br 100. 8 8w, br	107. 2 s
C-6, 8 _{unsub}	97. 9 m, br 97. 0 m, br	98. 0 m, br	97. 9 m, br	98. 3 m, br	98. 0 m, br 96. 7 m, br
C-5, 7, 8 _a	156. 9 s, br 154. 8(c)s, br	157. 3 w 156. 8 s 154. 8 m	156. 8 s, br 154. 8(c)s	156. 8 s, br 155. 6 s, br 154. 8(c)s, br	157. 0 s, br 155. 8 s, br
B-rings					
C- 1 ' 132. 5(c)s		132. 5(c)s	132. 5(c)s	131. 7 s, br	131. 5 s, br
C- 2 ' 115. 4 s		115. 4 s	115. 3 s	107. 1 s* _b	107. 2 s* _b
C- 3 ' 145. 8 vs		145. 8 vs	146. 6 m	146. 7 vs	146. 8 vs
-4 ' 145. 8 vs			145. 8 vs	134. 6 s* _b	134. 3 s* _b
(- 5 ') 133. 5 s* _b				133. 5 s* _b	133. 4 s* _b
C- 5 ' 116. 1 vs		116. 1 s	116. 2 vs	116. 3 s, br	116. 2 s, br
C- 6 ' 119. 3(c)s		121. 0(t)w 119. 2(c)s	119. 2(c)s	107. 1 s* _b 121. 0 119. 5 m, br	107. 2 s* _b 121. 0(t)m, br 119. 5(c)m, br

sud: substituted, unsub: unsubstituted, vs: very strong, s: strong, m: middle,
w: weak, br: broad, c: indicating flavan-3-ol unit with 2, 3-cis stereochemistry t: indicating
flavan-3-ol unit with 2, 3-trans stereochemistry

Internal standard: TMS, Solvent: *d*₃-Methanol

*_a Several weak signals of impurities were observed

*_b These signals indicate the presence of flavan-3, 3', 4', 5, 5', 7-hexanol unit in the polymers

3. 結果および考察

3.1 flavan-3-ol

スギ内樹皮から単離した化合物S-1およびS-2は質量スペクトルで分子イオンピークを290に、また、そのメチル化物S-1_{ME}およびS-2_{ME}は分子イオンピークを346に与えた。さらに、フラグメント・ピークのパターンからこれらの化合物はflavan-3,3',4',5,7-pentanolであることを確認した。⁹⁾さらに、¹³C-NMRスペクトルの帰属から化合物S-1が(+)-catechin(1)で、また、化合物S-2が(-)-epicatechin(2)であると同定した。

一方、モミ樹皮から単離した化合物M-3およびM-4は質量スペクトルで分子イオンピー

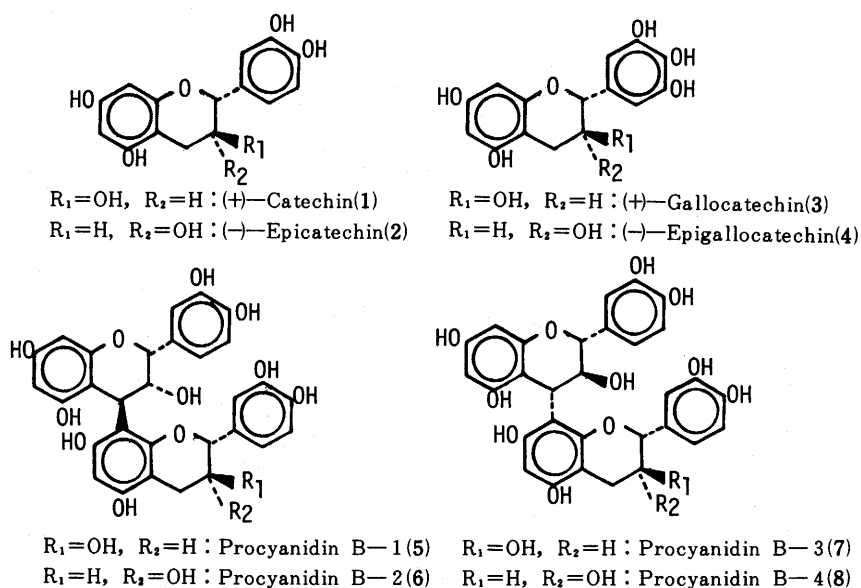


Fig. 1 The structures of flavan-3-ols and proanthocyanidin dimers from coniferous barks.

クを306に、また、それぞれのメチル化物M-3_{ME}およびM-4_{ME}では376に分子イオンピークを与えた。さらに、フラグメント・ピークのパターンから、これらの化合物がflavan-3,3',4',5,5',7-hexanolであることを確認した。さらに¹³C-NMRスペクトルの帰属によって化合物M-3は(+)-gallocatechin(3)で、また、化合物M-4は(-)-epigallocatechin(4)であると同定した。また、化合物M-1およびM-2は高速液体クロマトグラフィーにおける保持体積が(+)-catechin(1)および(-)-epicatechin(2)に一致することから、それぞれの化合物であると同定した。⁷⁾ さらに、トガサワラおよびカラマツの内樹皮中にも(+)-catechin(1)および(-)-epicatechin(2)が存在していることを高速液体クロマトグラフィーで確認したが、^{7),10)} 単離は行っていない。

3.2 proanthocyanidinの二量体

化合物S-3, S-4, TおよびKのメチル化物の質量スペクトルは、分子イオンピークを690に与える。また、フラグメント・ピークのパターンから、これらの化合物はprocyanidinの二量体であることを確認した。¹¹⁾ それぞれの化合物の¹³C-NMRスペクトルの各シグナルは、Fletcherらの報告¹²⁾ ならびflavan-3-olあるいは類似構造を有するモデル化合物との比較によって帰属した。その結果をTable 3に示した。ヘテロ環炭素のシグナルの化学シフト値から、化合物S-3はprocyanidin B-3(7), 化合物S-2はprocyanidin B-4(8), 化合物Tはprocyanidin B-2(6), さらに、化合物Kはprocyanidin B-1(5)であると同定した。

カラマツ内樹皮中には、procyanidin B-1(5)に加えて、procyanidin B-2(6)およびB-3(7)も存在すること、また、トガサワラ内樹皮中にはprocyanidin B-2(6)に加えてprocyanidin B-1(5), B-3(7), およびB-4(8)も存在することを高速液体クロマトグラフィーによって確認したが、^{7), 10)} それらについては単離は行っていない。

モミの樹皮中ではproanthocyanidinの二量体は非常に少なかったため、単離および同定するにはいたらなかった。

また、針葉樹々皮から単離したprocyanidinの二量体はC₄-C₆結合で二量化したものである。C₄-C₆結合を有する二量体の存在は確認できなかった。

procyanidinの二量体のC₄-C₆結合の立体配置は上側のflavan-3-ol単位 (upper unit) の3位の水酸基の立体配置によって、その立体選択性が決定されていると考えられている。¹²⁾ すなわち、procyanidin B-3(7)およびB-4(8)における3 S, 4 S (2, 3-*trans*, 3, 4-*trans*) 立体配置、また、procyanidin B-1(5)およびB-2(6)における3 R, 4 R (2, 3-*cis*, 3, 4-*trans*) 立体配置である。針葉樹樹皮で確認された二量体は上記の4種であり、3 S, 4 R, あるいは3 R, 4 Sの立体配置を有する二量体は単離されなかった。

3.3 proanthocyanidin のポリマー

proanthocyanidin のポリマーは、個々の重合体あるいは異性体を単離して構造を解析することが現在のところまだ不可能である。そこで、樹皮のメタノール抽出物からSephadex G-25およびLH-20カラムクロマトグラフィーを用いて精製したポリマー・フラクションについての toluene- α -thiol 分解生成物と ^{13}C -NMR スペクトルの解析結果から、このフラクションを構成するproanthocyanidin のポリマーについてその構造的特徴を調べた。

3.3.1 toluene- α -thiol による分解反応の生成物

スギのポリマーのチオール分解反応では5種の分解生成物(化合物DS-1, DS-2, DS-3, DS-4 およびDS-5) が得られた。化合物DS-1, DS-2 およびDS-3 のそれぞれのメチル化物では、その質量スペクトルが分子イオンピークを468に与えること、また、フラグメント・ピークのパターンからそれらの化合物がbenzylthioflavan-3,3',4',5,7-pentanol であることを確認した。¹³⁾さらに、それぞれの ^{13}C -NMR スペクトルの解析結果から、化合物DS-1 は (2R, 3R, 4R)-4-benzylthioflavan-3,3',4',5,7-pentanol (9), DS-2 は (2R, 3R, 4S)-4-benzylthioflavan-3,3',4',5,7-pentanol (10), さらに、化合物DS-3 は (2R, 3S, 4S)-4-benzylthioflavan-3,3',4',5,7-pentanol (11) であると同定した。また、化合物DS-4 およびDS-5 は高速液体クロマトグラフィーによって(+)-catechin (1) と(-)-epicatechin (2) であると同定した。

アカマツのポリマーのチオール分解生成物である化合物DA-1 とDA-2 は高速液体クロマトグラフィーの分析結果から化合物DA-1 が (2R, 3S, 4S)-4-benzylthioflavan-3,3',4',5,7-pentanol (11) で、化合物DA-2 は(+)-catechin (1) であると同定した。

さらに、モミのポリマーからは8種のチオール分解生成物を得られた。化合物DM-1, DM-2 およびDM-3 は高速液体クロマトグラフィーの分析により、benzylthioflavan-3,3',4',5,7-pentanol (9), (10) および(11) であると同定した。また、同様に化合物DM-7 とDM-8 は、それぞれ(+)-catechin (1) および(-)-epicatechin (2) であると同定した。化合物DM-4, DM-5 およびDM-6 は、そのメチル化物の質量スペクトルで分子イオンピークを498に与えること、さらに、そのフラグメント・ピークのパターンからbenzylthioflavan-3,3',4',5,5',7-hexanol であることを確認した。さらに、 ^{13}C -NMR スペクトルの解析結果から、化合物DM-4 は (2R, 3R, 4R)-benzylthioflavan-3,3',4',5,5',7-hexanol (12), 化合物DM-5 は (2R, 3R, 4S)-benzylthioflavan-3,3',4',5,5',7-hexanol (13), DM-6 は、(2R, 3R, 4S)-3,3',4',5,5',7'-hexanol (14) であると同定した。

toluene- α -thiol 分解反応によって、proanthocyanidin のポリマー(15) はFig. 2 に示したように、そのflavan-3-ol 伸長単位 (flavan-3-ol extension unit) からはbenzylthioflavan-3-

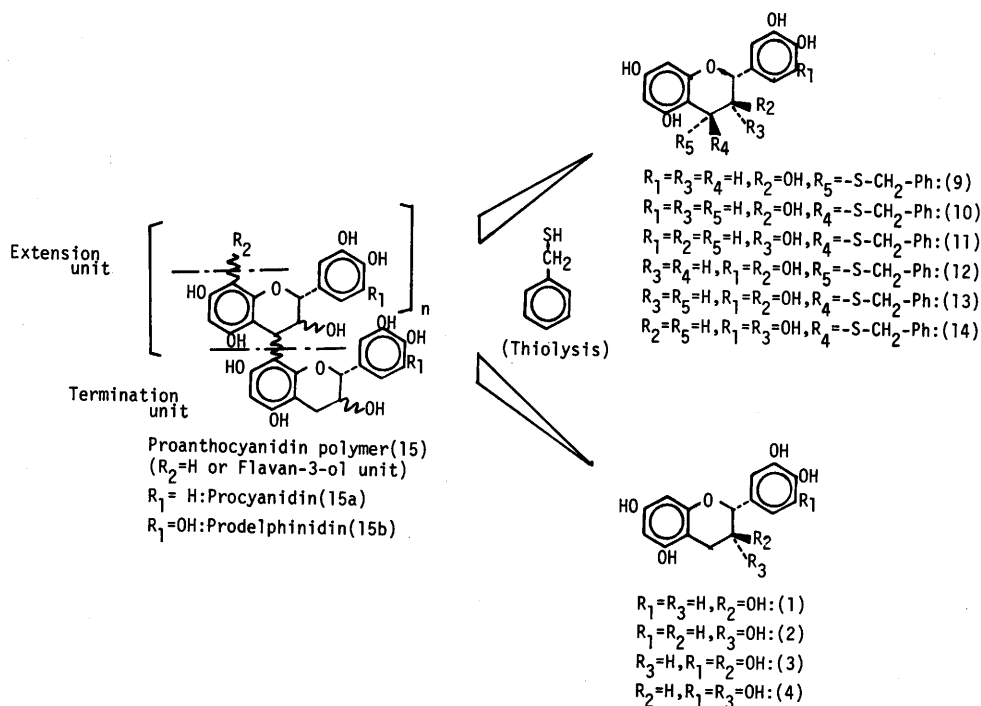


Fig. 2 Thiolysis of proanthocyanidin polymers and thiolysis products.

olを, また, flavan-3-ol末端単位 (flavan-3-ol termination unit)からはflavan-3-olを¹⁴⁾与えると考えられる。

したがって, これらの化合物をチオール分解生成物として高収量で与えるスギ, アカマツ, およびモミのポリマー・フラクションは proanthocyanidin のポリマーを主体に構成されているとみなせる。また, 分解生成物の同定結果から, スギおよびアカマツの proanthocyanidin のポリマーは, flavan-3, 3', 4', 5, 7-pentanol 単位によって構成されている procyanidin のポリマー (15a) であること, また, モミの proanthocyanidin のポリマーは flavan-3, 3', 4', 5, 5', 7-hexanol 単位を有する prodelphinidin のポリマー (15b) を含んでいることが明らかとなった。

さらに, 分解生成物の同定結果から, スギとアカマツの proanthocyanidin のポリマーの flavan-3-ol伸長単位では, 前者が(+)-catechin(1)と同様に3位の水酸基の立体配置が3S(2,

Procyanidin B-3

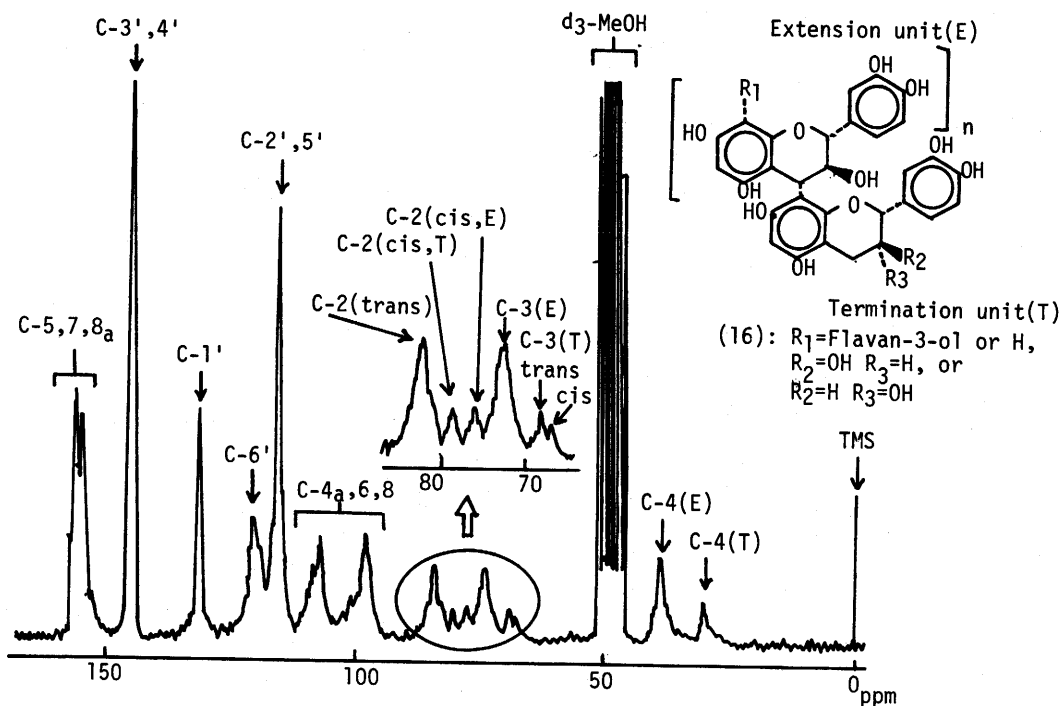
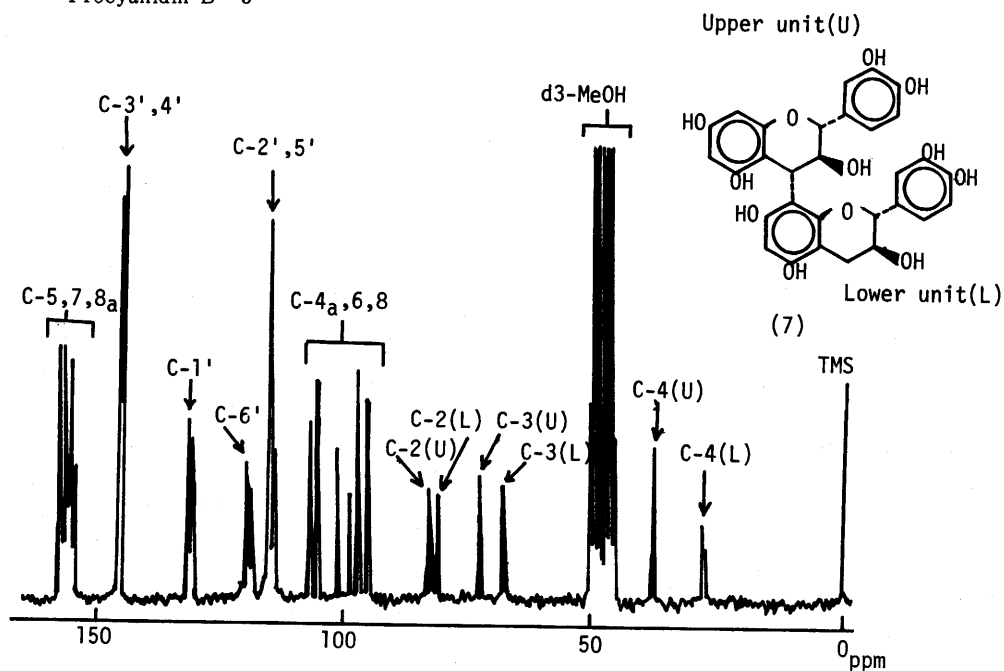


Fig. 3(a) ^{13}C -NMR spectra of proanthocyanidin dimers and polymers.
 E: Extension unit, T: Termination unit, U: Upper unit, L: Lower unit,
 trans: 2.3-trans stereochemistry, cis: 2.3-cis stereochemistry.

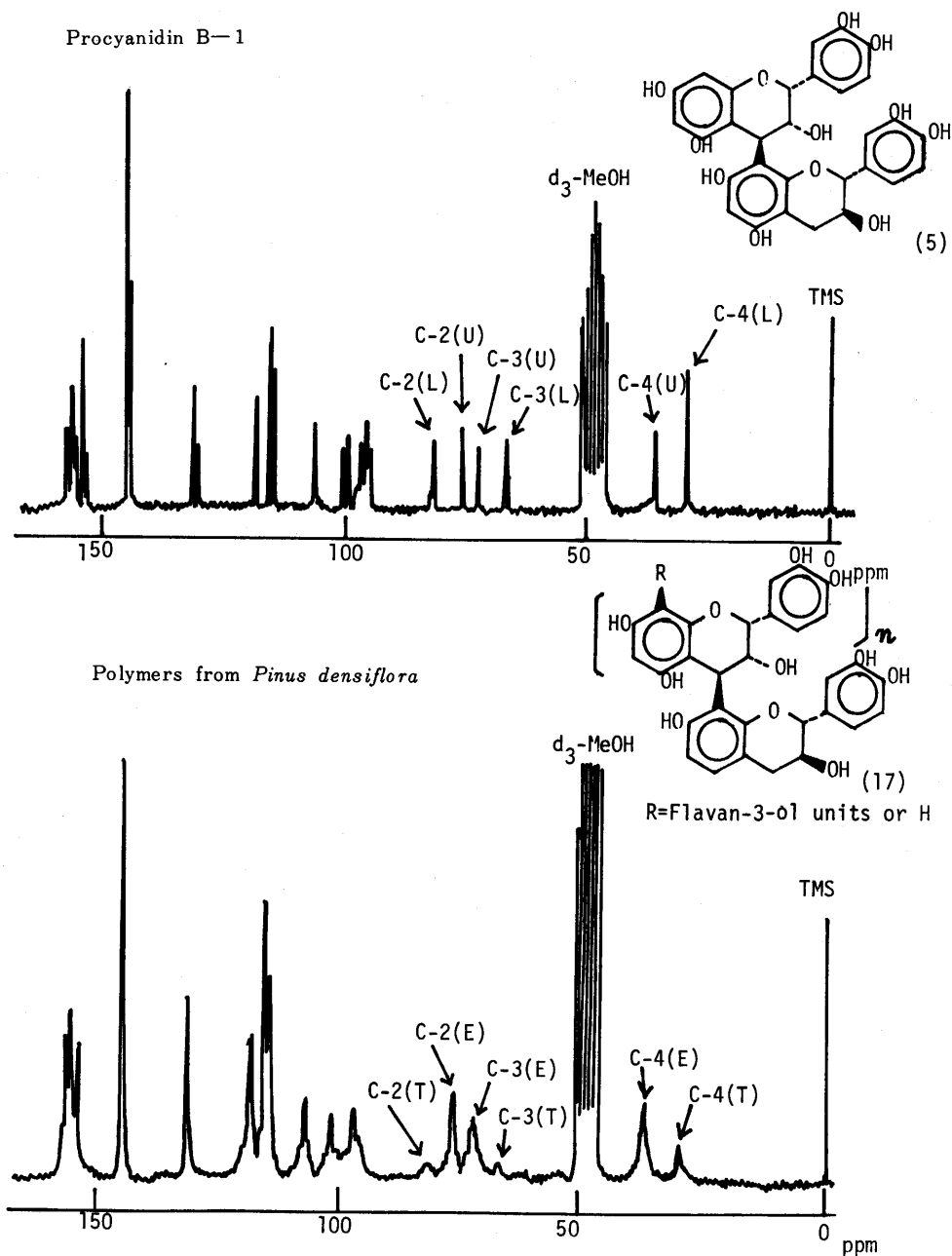


Fig. 3(b) Continued.

3-*trans*型)のflavan-3-ol単位を主体としているのに対して、後者では(-)-epicatechin(2)と同様の3 R (2, 3-*cis*型)のflavan-3-ol単位を主体としており、両者の立体配置は逆向きであった。また、アカマツのポリマーにおいては、flavan-3-ol伸長単位の立体配置が3 Rであるのに対して、flavan-3-ol末端単位では3 Sであり、まったく逆の立体配置をしている。

3. 3.2 ポリマーの ^{13}C -NMRスペクトル解析

スギおよびアカマツのポリマーの ^{13}C -NMRスペクトルとprocyanidinの二量体であるprocyanidin B-3(7)とprocyanidin B-1(5)のそれとを比較したチャートを図3に示す。

いずれのポリマーのスペクトルもprocyanidinの二量体のそれと非常によく一致したスペクトルを示しており、リグニン、多糖類あるいはスベリンなど他の化合物の存在を示唆する特徴的なシグナルはまったく観測されなかった。したがって、スギおよびアカマツのポリマーを、proanthocyanidinのポリマーによってのみ構成されているほぼ純粋な物質とみなした。

スギのポリマーのスペクトルでは特に各シグナルの化学シフトがprocyanidin B-3(7)のそれとよく一致している。A環およびB環炭素に由来するシグナルはスギのproanthocyanidinのポリマーがflavan-3,3',4',5,7-pentanol単位によってのみ構成されるprocyanidinのポリマー(15a)であることを示している。また、ヘテロ環炭素に由来するシグナルは次のことを示している。すなわち、83.4ppmと38.8ppmに観測されるものは、ポリマーを構成するflavan-3-ol伸長単位が(+)-catechin(1)と同様の2R,3Sの立体配置(2,3-*trans*型)を有するものを主体としていること、また、それらのflavan-3-ol単位は4Sの立体配置を有するC₄-C₆結合〔あるいはC₄-C₈結合〕の繰返しによって重合していることなどを示唆している。しかしながら、77.2ppmの小さなシグナルは、少量の2R,3Rの立体配置(2,3-*cis*型)を有するflavan-3-ol伸長単位および4Rの立体配置を有するC₄-C₆結合〔あるいはC₄-C₈結合〕の存在を示唆している。また、flavan-3-ol末端単位については、68.5ppmと67.2ppmのシグナルが、2R3Sおよび2R,3Rの両者の立体配置のflavan-3-ol単位によって構成されていることを示していた。したがって、toluene- α -thiol分解反応の分解生成物の同定の結果と ^{13}C -NMRスペクトルの解析結果はよく一致するものであった。以上の結果から考えられるスギのproanthocyanidinのポリマーの代表的な構造(16)を図3(a)に示した。

アカマツのポリマーの各シグナルの化学シフトはprocyanidin B-1(5)のそれと非常によく一致している。A環およびB環炭素に由来するシグナルから、ポリマーを構成するflavan-3-ol単位はflavan-3,3',4',5,7-pentanolであることが明らかである。したがって、アカマツのポリマーもprocyanidinのポリマー(15a)である。一方、77.2ppmと37.7ppmのヘテロ環炭素に由来するシグナルは、flavan-3-ol伸長単位が(-)-epicatechin(2)と同様の2R,3Rの立体配置を有していること、また、これらの伸長単位は4Rの立体配置のC₄-C₆結合〔あるいはC₄-C₈結合〕の繰返しによって重合していることを示している。さらに、81.1ppmと68.6ppmのシグナルはflavan-3-ol末端単位が(+)-catechin(1)と同様の2R,3Sの立体配置であり、伸長単位とはまったく逆の立体配置をとっていることを示している。したがって、アカマツのポリマーのtoluene- α -thiol分解反応で得た結果と ^{13}C -NMRスペクトルの

解析結果はよく一致している。以上の結果から考えられるアカマツのproanthocyanidinのポリマーの構造(17)をFig. 3(b)に示す。

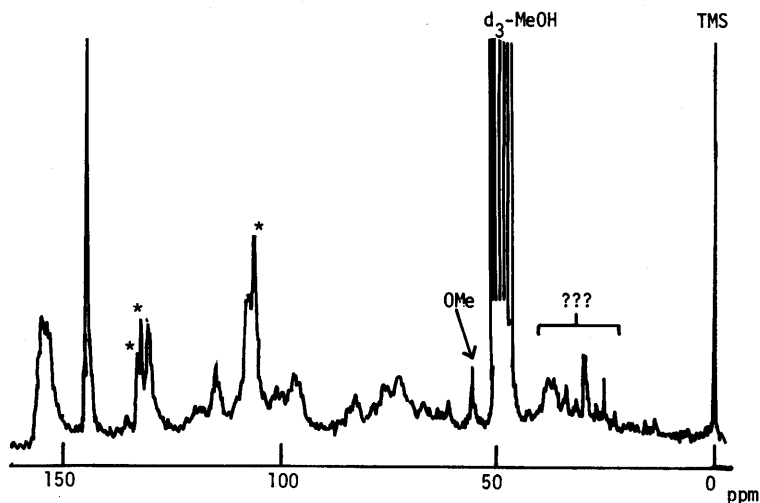


Fig. 4 ^{13}C -NMR Spectrum of the polymer from *Abies firma*.
*These signals indicate the presence of flavan-3,3',4',5,5',7-hexanol unit of the polymers

Fig. 4にはモミのポリマーの ^{13}C -NMRスペクトルを示した。多くのシグナルは、モミのポリマーもproanthocyanidinのポリマーを主体としていることを示唆している。しかし、56.2ppmに観測されるメトキシル基によると思われるシグナルや、さらに高磁場側に観測される小さなシグナルの存在からモミのポリマーの中にはリグニンやスベリンなど他の化合物も少量であるが混在していることが示唆された。一方、モミのproanthocyanidinのポリマーには、(+)-gallo-catechin(3)など同様の置換基型を有するflavan-3,3',4',5,7-hexanol伸長単位が存在することがtoluene- α -thiol分解反応の結果から明らかであるが、 ^{13}C -NMRスペクトルでも、このことを示すシグナルが134.6ppm, 133.5ppmおよび107.1ppmなどに観測された。

3.3.3 20種の針葉樹樹皮のポリマーの構造

20種の日本産針葉樹樹皮から得られたポリマーの ^{13}C -NMRスペクトルのデータをTable. 6に示す。モミおよびトドマツを除く18種のポリマーの各シグナルはスギやアカマツの場合と同様にprocyanidinの二量体のシグナルを基準にして、すべて帰属できるものであった。した

がって、これらの樹種のポリマーは、flavan-3,3',4',5,7-pentanol 単位が C₍₄₎-C₍₆₎ 結合〔あるいは C₍₄₎-C₍₆₎ 結合〕の繰り返しによって重合したprocyanidinのポリマー (15a) によって構成されるほぼ純粋な物質であるとみなした。しかしながら、高磁場領域で観測されるヘテロ環炭素シグナルの相対強度は、各樹種で大きく異っていることから、ポリマーを構成するflavan-3-ol 単位での2R, 3Sと2R, 3Rの立体異性体の構成には著しい樹種差のあることが示唆された。

トドマツ (*Abies sachalinensis*) のポリマーの¹³C-NMRスペクトルは、モミの場合と同様にB環にtri-hydroxy型の置換基を有するflavan-3,3',4',5,5',7-hexanol単位によって構成されるprodelphinidinのポリマー (15b) が、procyanidinのポリマー (15a) とともに存在することを示していた。また、トドマツのポリマー中にも不純物による小さなシグナルが観測された。

なお、ごく最近に著者らの研究とは別に、テーダ松 (*Pinus taeda*) およびラジアータ松 (*P. radiata*) の樹皮から得られたproanthocyanidinのポリマーに関する報告がなされた。^{15), 16)}

4. 謝 辞

本研究にあたって、樹皮採集に御協力くださいました千葉演習林および北海道演習林の方々、ならびに¹³C-NMR測定にあたって御指導いただきました農芸化学科機器分析室の相沢一行博士に深謝いたします。

5. 参考文献

- 1) “木材工業ハンドブック” 新版, 林業試験場編, 丸善, p899 (1973)
- 2) 東 順一, 佐藤 惺 “有機資源の化学, 化学増刊90” p47, 化学同人 (1981)
- 3) 幡 克美: 材料, 16, 21 (1967)
- 4) 重松 頼生: 針葉樹樹皮の構造に関する研究 [学位論文], (1965)
- 5) 鮫島 正浩, 善本知孝: 木材学会誌, 27, 491 (1981)
- 6) 鮫島 正浩, 善本知孝: 木材学会誌, 27, 606 (1981)
- 7) 鮫島 正浩, 善本知孝: 木材学会誌, 27, 658 (1981)
- 8) 鮫島 正浩, 善本知孝: 木材学会誌, 25, 671 (1979)
- 9) T. J. Mabry and K. R. Markham: *The Flavonoids* (J. B. Harborne, T. J. Mabry, and H. Mabry eds,) p. 114, Chapman and Hall (1975)
- 10) 鮫島 正浩, 善本 知孝: 木材学会誌, 28, 67 (1982)
- 11) L. J. Porter: *New Zealand J. Sci.*, 17, 213 (1974)
- 12) A. C. Fletcher, L. J. Porter, E. Haslam, and R. K. Gupta: *J. C. S. Perkin I*, 1628 (1977)
- 13) R. S. Thompson, D. Jacques, E. Haslam, and R. J. N. Tanner: *J. C. S. Perkin I*, 1387 (1972)
- 15) J. J. Karchesy and R. W. Hemingway: *J. Agric. Food Chem.*, 28, 222 (1980)
- 16) Z. Czochanska, L. Y. Foo, R. H. Newman, and L. J. Porter: *J. C. S. Perkin I*, 2278 (1980)

(1981年5月29日受理)

要 旨

1) スギ, トガサワラ, カラマツおよびモミの4種の針葉樹の樹皮中からのflavan-3-olとproanthocyanidinの二量体の単離および同定を行った。その結果として, スギ内樹皮中からは(+)-catechin(1), (-)-epicatechin(2), procyanidin B-3 (7)および procyanidin B-4 (8)を単離・同定した。また, トガサワラ内樹皮からはprocyanidin B-2 (6)を, カラマツ内樹皮からはprocyanidin B-1 (5)を単離・同定した。さらに, モミ樹皮からは(+)-gallocatechin(3)および(-)-epigallocatechin(4)を単離・同定した。

2) 日本産針葉樹20種の樹皮から抽出・精製したproanthocyanidinのポリマーの構造を ^{13}C -NMRスペクトルによって解析した。その結果として, モミおよびトドマツをのぞく18種の針葉樹ではflavan-3, 3', 4', 5, 7-pentanolが C_{40} - C_{60} 結合 [あるいは C_{40} - C_{66} 結合]の繰返しによって重合したprocyanidinのポリマー(15a)であることを明らかにした。しかしながら, ポリマーを構成するflavan-3-ol単位のヘテロ環の立体配置は, スギおよびアカマツの例(構造式(16)および(17))で示したように, 著しい樹種差が認められた。

また, モミおよびトドマツのポリマーでは, procyanidin(15a)に加えて, flavan-3, 3', 4', 5, 5', 7-hexanol単位を有するprodelphinidinのポリマー(15b)も存在していることが確認された。

Summary

Several flavan-3-ols and procyanidin dimers were isolated from coniferous barks and the structures of these compounds were identified by ^{13}C -NMR spectroscopy (Table 3). (+)-catechin(1), (-)-epicatechin (2), procyanidin B-3(7), and procyanidin B-4(8) were isolated from *Cryptomeria japonica*. Procyanidin B-2(6) was isolated from *Pseudotsuga japonica*. Procyanidin B-1(5) was isolated from *Larix leptolepis*. (+)-gallocatechin(3), and (-)-epigallocatechin(4) were isolated from *Abies firma*.

Furthermore, the chemical structures of proanthocyanidin polymers from the barks of twenty species of Japanese conifer were elucidated by ^{13}C -NMR spectroscopy (Fig.3 and Table 6) and toluene- α -thiol degradation. On the basis of these results, it was revealed that all of proanthocyanidin polymers from coniferous barks are composed of poly-flavan-3-ols with $\text{C}_{(4)}\text{-C}_{(8)}$ or $\text{C}_{(4)}\text{-C}_{(6)}$ inter-flavan linkages. Flavan-3-ol units of the polymers from eighteen species, except *Abies firma* and *Abies sachalinensis*, consist of only flavan-3,3', 4', 5, 7-pentanol units (procyanidins(15a)). However, flavan-3-ol units of the polymers from *Abies* sp. include flavan-3,3', 4', 5,5', 7-hexanol units (prodelphinidins(15b)). Moreover, much difference was observed on the stereochemistry of heterocyclic rings of flavan-3-ol units in the polymers with their origins (e.g., structures (16) and (17) as shown in Fig.3).