

# オオバボダイジュ材の抽出成分について (2)<sup>\*1</sup>

Extractives from the wood of *Tilia maximowicziana* SHRASAWA (2)<sup>\*1</sup>

阿部善作<sup>\*2</sup>, 南亨二<sup>\*2</sup>

Zensaku ABE<sup>\*2</sup> and Kyōji MINAMI<sup>\*2</sup>

## 1. 緒 言

先の報告<sup>1)</sup>に引き続き、今回はオオバボダイジュ材のエーテル抽出物およびメタノール抽出物の成分検索を行った。

## 2. 結果および考察

### 2.1 ferulic acid 4-acetate(I)

エーテル抽出物の酸性部からシリカゲルカラムクロマトグラフィーおよびアセチル化処理等により、透明な結晶物として化合物(I)を単離した。

化合物(I)の分子式として高分解能質量スペクトルは $C_{12}H_{12}O_5$ を示した。NMRで、アセチル基のメチル基に相当するシグナル( $\delta$ , 2.25, 3H, s.)はプロトン3個分である。したがってIRでみられる $1,760\text{cm}^{-1}$ の吸収はアセチル基のカルボニル基による。IRの $3,200\sim 2,300\text{cm}^{-1}$ の幅広い吸収と $1,687\text{cm}^{-1}$ の強い吸収は、共役したカルボキシル基の存在を示唆している。このことは化合物(I)が $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液に溶解することからも支持される。さらにNMRからメトキシ基( $\delta$ , 3.90, 3H, s.)の存在が確認された。以上のことから化合物(I)の分子式中の5個の酸素原子は特色づけられたことになる。またNMRの低磁場に出現しているシグナル( $\delta$ , 6.40~7.80)はプロトン5個分である。以上のことからこの物質はferulic acid (4-hydroxy-3-methoxy cinnamic acid)のacetateと推定された。このacetateをアルコール性KOHで加水分解処理して得た結晶のIRは、標品ferulic acidのそれと一致した。

### 2.2 sucrose (II)

メタノール抽出物より透明な結晶として化合物(II)を単離した。

\*1 本報告を広葉樹材抽出成分(第5報), Extractives of Hardwood Vとする。第4報, 木材学会誌, 20, 118(1974)

\*2 東京大学農学部林産学科 Department of Forest Products, Faculty of Agriculture, University of Tokyo

化合物(II)のIRは標品sucroseのそれと一致した。

### 2.3 メタノール抽出物中の糖の定量

結果はTable 1 に前報の結果と共に示した。

## 3. 実験の部

各種のスペクトル, 物理恒数などは, 下記の装置で測定した。

mp: 柳本融点測定装置, 未補正值, °C。

IR: 島津IR-27C, KBr, 室温。

NMR: 日本電子JNM-4H-100, acetone-D<sub>6</sub>, 5~10%, 数値δ値。

高分解能質量スペクトル: 日立RMH-2, 直接導入法, 試料室温度100-150°C。

### 3.1 実験材料

オオバボダイジュ (*Tilia maximowicziana* SIRASAWA), 東京大学北海道演習林産, 胸高直径31×33cm, 樹高18.6m, 試料採取位置, 地上高30cmより1mごと計4本。伐採時期6月。木粉調製は, 伐採後2ヶ月以内に材を剥皮, 鉋削し, 鉋削片をWiley粉砕機により20メッシュ以下の木粉とする。

### 3.2 抽出

KM式大型抽出器により木粉(含水率8%)をn-ヘキサン, エーテル, アセトン, メタノールの順で順次抽出した。

木粉量: 第I回6.0kg, 第II回6.5kg, 抽出量 n-ヘキサン: I 125 g, II 113 g, エーテル: I 35 g, II 12 g, アセトン: I 38 g, II 58 g, メタノール: I 124 g, II 146 g。

### 3.3 ferulic acid 4-acetate (I) の分離

エーテル抽出物約40gを5%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 5%KOHで振り分け, 酸性部29.2g, フェノール性部0.3g, 中性部3.9gを得た。

次に酸性部29.2gをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(シリカゲル300g, 展開液: ベンゼン, アセトン, メタノール, 酢酸)により分別した。ベンゼン流出部であるフラクションA<sub>2</sub>(5.4g)を再びシリカゲルカラムクロマトグラフィー(シリカゲル50g, 展開液: 酢酸エチル)により分別して得られたフラクションA<sub>2,1</sub>(0.3g)をみたびシリカゲルカラムクロマトグラフィー(シリカゲル20g, 展開液: 酢酸エチル)により分別した。その結果得られたフラクションA<sub>2</sub>をピリジン・無水酢酸でアセチル化し, アセチル化物をエーテルで再結し, 結晶物として化合

物(I)10mgを単離した。

### 3.4 ferulic acid 4-acetate (I)

無色透明な板状晶, mp 205—215°C, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液に溶解する。

IR (KBr) : 3,200—2,300cm<sup>-1</sup> (br., m.) ( $\overset{\delta}{\text{C}}\text{OH}$ ), 1,760 (s.) ( $\text{CH}_3\text{-}\overset{\delta}{\text{C}}\text{=O}$ ), 1,690 (s.) ( $\text{C}=\text{C}-\overset{\delta}{\text{C}}\text{=O}$ ), 1,630 (s.), 1,595 ( $\text{-C}=\text{C-}$ ) 以下略。

NMR (acetone-D<sub>6</sub>, 100MHz) :  $\delta$ , 2.25 (3H, s.), 3.90 (3H, s.), 6.57 (1H, d., J=16 Hz), 7.10 (1H, d., J=8 Hz), 7.25 (1H, d. d., J=2.5, 8 Hz), 7.60 (1H, d., J=2.5 Hz), 7.65 (1H, d., J=16 Hz)。

MS : m/e, 236 (C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>), 194 (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>), 179 (C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>), 177 (C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>), 133 (C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)。

### 3.5 化合物 (I) の加水分解

化合物(I)5mgをKOH100mg, メタノール30ml中で2時間還流加熱し加水分解した。塩酸酸性後エーテルで抽出した。エーテル可溶部から結晶が得られた。そのIRはferulic acidのそれと一致した。

### 3.6 sucrose (II) の分離

メタノール抽出物約120gを濃縮乾固し, 再びメタノールで溶解すると, メタノールに難溶の樹脂状物約1gが得られた。これを水-アセトン混合溶媒で再結し, 結晶として化合物(II)を単離した。

### 3.7 メタノール抽出物中の糖の定量

#### 3.7.1 グルコースおよびショ糖の定量

グルコースおよびショ糖の一定濃度水溶液 (0.1~0.001 g/l) を5種類作り, これらを標準溶液とした。同様にメタノール抽出物の一定濃度溶液 (20~1 g/l) を作り, これを試料溶液とした。これら標準溶液および試料溶液を, 各々一定量を薄層アビセルにスポットし, 展開後呈色試薬で発色させ, 各々スポットのRf値および発色濃度の比較によって, 試料溶液中のグルコースおよびショ糖を定量した。

吸着剤 : アビセル, 0.25厚, 10×10 cm。

展開液 : n-ブタノール : 酢酸 : 水 = 6 : 1 : 2。

検出 : 1Mパラアニシジンフタレート-エタノール溶液, 105°C加熱。

### 3.7.2 全糖量の測定

フェノール—硫酸法<sup>3)</sup>によりメタノール抽出物中のグルコース量を測定し全糖量とした。

#### 謝 辞

試料を提供くださった東京大学北海道演習林の方々に深謝します。

#### 文 献

- 1) 阿部善作, 南亨二: 木材学会誌, 20, 118 (1974)
- 2) I.A.Pearl: J.Org.Chem., 24, 1736 (1959)
- 3) 福井作蔵: “還元糖の定量” 東大出版会, P. 43 (1969)

#### Summary

Ferulic acid was isolated from ether extract of the wood of *Tilia maximowicziana* Shirasawa and sucrose from methanol extract.

The contents of glucose and sucrose seemed to be richer than those in extractives from other woods.

Table 1. The yield of isolated fractions from the wood of *Tilia maximowicziana* and identified compounds

Isolated fractions <sup>△</sup>	Yield (%)*	Identified compounds
n-hexane extracts	2.0	
acidic part	1.52	
phenolic part	0.02	
neutral part	0.46	alkanes (C <sub>14</sub> -C <sub>34</sub> ) methyl 8-keto-nonadecanate methyl 7-keto-octadecanate $\beta$ -sitosterol stigmast-5-en-6-one-3 $\beta$ -ol acetate stigmastan-6-one-3 $\beta$ -ol acetate
ether extracts	0.4	
acidic part	0.29	ferulic acid
phenolic part	0.004	
neutral part	0.044	
acetone extracts	0.8	
methanol extracts	2.2	
glucose	0.025-0.015	
sucrose	0.08-0.04	
total sugar	0.3	

\* Yields are based on the oven-dried wood.

<sup>△</sup> Each fraction was obtained by successive extractions with the solvents in this order.