[薬学雑誌
YAKUGAKU ZASSHI
103 (3) 279-292 (1983)]

ミカン科植物成分の研究 (第 48 報¹⁾) カラスザンショウ, *Xanthoxylum ailanthoides* SIEB. et ZUCC. [*Fagara ailanthoides* (SIEB. et ZUCC.) ENGL.], の成分 その 3²⁾ 皮部の成分

石井 永,* 石川 勉, 三原真理, 赤池美砂子
千葉大学薬学部

Studies on the Chemical Constituents of Rutaceous Plants. XLVIII.¹⁾ The Chemical Constituents of *Xanthoxylum ailanthoides* SIEB. et ZUCC. [*Fagara ailanthoides* (SIEB. et ZUCC.) ENGL.]. (3)²⁾ Isolation of the Chemical Constituents of the Bark

HISASHI ISHII,* TSUTOMU ISHIKAWA, MARI MIHARA, and MISAKO AKAIKE
Faculty of Pharmaceutical Sciences, Chiba University,
1-33, Yayoi-cho, Chiba-shi, 260, Japan

(Received September 8, 1982)

Chemical constituents of the bark of *X. ailanthoides* SIEB. et ZUCC. [*F. ailanthoides* (SIEB. et ZUCC.) ENGL.], Rutaceae, were examined. Xanthyletin (1) was isolated as a major component along with three coumarins [luvangetin (13), auraptene (32), and umbelliferone (14)], three alkaloids [des-*N*-methylchelerythrine (21), acetonylchelerythrine (30), and oxynitidine (39)], three amide derivatives [*N*-isobutyl-(2*E*,4*E*)-2,4-tetradecadienamide (33), 4-methoxy-1-methyl-2-quinolone (22), and arnottianamide (40)], five lignans [(−)-asarinin (41), (−)-syringaresinol (42), (−)-epipinoresinol (43), (−)-pinoresinol (44), and (−)-secoisolariciresinol (45)], and two other components [β -sitosterol (11) and β -amyrin (20)]. Other than the above seventeen known components, one new alkaloid designated as ailanthoidine (37) and one new lignan, pluviatilol 3,3-dimethylallyl ether (23), were isolated.

Keywords—Rutaceae; *X. ailanthoides*; xanthyletin; ailanthoidine; pluviatilol 3,3-dimethylallyl ether; *N*-isobutyl-(2*E*,4*E*)-2,4-tetradecadienamide; (−)-epipinoresinol; (−)-pinoresinol; (−)-secoisolariciresinol

我国に自生するミカン科 (Rutaceae) 植物中サンショウ属 [*Xanthoxylum* (*Fagara*)] に属する植物で最も大樹となるカラスザンショウ, *X. ailanthoides* SIEB. et ZUCC. [*F. ailanthoides* (SIEB. et ZUCC.) ENGL.], の化学的成分については、既に著者らの 1 人である石井^{2,3)}が、アルカロイドを主な研究目標とした検索を行っている。本植物については、これ以外にも可成りの研究報告⁴⁾がある。

最近著者らは、サンショウ属植物から新型のフェニルプロパノイド類を単離⁵⁾し、その構造を明らかにしている^{1,6)}が、この一連の研究の基本的な原料として、多量の xanthyletin (1) が入用となった。著者らは先きの研究²⁾で、本植物に多量の 1 が含有されていることを知っていたので、1960 年に嵐山にて採集したカラスザンショウ皮部より製したメタノールエキスを処理したところ、1 以外に本植物中に存在することが現在まで確認されていなかった多数の成分を単離することに成功したので、ここに報告する。

前記カラスザンショウのメタノールエキスは、Chart 2 に示す方法に従って各分画を得た。

中性分画 (Fr. A) の検索

Fr. A₁ については、溶媒のヘキサンを留去中に結晶が析出したため、結晶部 [Fr. A₁ (cry.)] と溶液部 [Fr. A₁ (m. liq.)] とを別途に処理した。

Fr. A₁ (cry.) からは、カラムクロマトグラフィーならびに分取薄層クロマトグラフィー (以下 P-TLC と略記) 等を繰り返して分離精製し、3 種の結晶を得た。それらのうち最も大量に得られる淡黄色プリズム 晶, mp

TABLE I. The Reported Chemical Components of *X. ailanthoides* SIEB.
et ZUCC. [*F. ailanthoides* (SIEB. et ZUCC.) ENGL.]

Chemical components	Parts of plant
(A) Coumarin	
Xanthyletin (1)	Root ²⁾
Xanthotoxin (2)	Root bark, ^{4a)} leaves ^{4b)}
Isopimpinellin (3)	Pericarp ^{4c)}
(B) Alkaloid	
Skimmianine (4)	Wood, ³⁾ root ²⁾
Dictamnine (5)	Wood, ³⁾ root ²⁾
Nitidine (6)	Root ²⁾
Magnoflorine (7)	Wood ³⁾
Laurifoline (8)	Bark, ³⁾ root ²⁾
(C) Flavonoid	
Diosmin (9)	Pericarp ^{4b)}
Hesperidin (10)	Root Bark ^{4a)}
(D) Others	
β -Sitosterol (11)	Wood ^{4d)}
Methyl nonyl ketone (12)	Leaves ^{4e)}

Chart 1

Chart 2. Flow Sheet of Separation for the Bark of *X. ailianthoides* Sieb. et Zucc. [F. ailianthoides (Sieb. et Zucc.) ENGL.]

131—132°C, は著者らが目的とした xanthyletin^{2,7)} (1) であり, また, 無色板状晶, mp 141—143°C, は β -sitosterol^{7,8)} (11) であることを確認した.

さらに, 無色プリズム晶, mp 109—111°C, として得られる物質 (13) は, 元素分析値および MS⁹⁾ より分子式 $C_{15}H_{14}O_4$ を有すること, IR⁹⁾ および ¹H-NMR⁹⁾ よりクマリン核が存在することが示唆された. また, ¹H-NMR⁹⁾ のデータより, 1ケのメトオキシ基, 1ケの芳香族プロトン, および 2,2-dimethylpyran 環が存在することが認められた. 一般に, ミカン科より単離される天然産クマリンは umbelliferone (14) を precursor とする,¹⁰⁾ という点を考慮に入れると, この化合物の構造として可能なものは, Chart 3 に示す 5 種の既知クマリン¹¹⁾ (13,¹²⁾

Chart 3

15,¹³⁾ 16,¹⁴⁾ 17,¹⁵⁾ 18¹⁶⁾) と現在まで知られていない 1 種のクマリン (19) に限定される. 著者らが得たものは, これらのクマリンのうち, 13 式で示される luvangetin とその物理化学的性状が一致することより, Gottlieb 教授に luvangetin の標品¹⁷⁾ の IR のコピーの分与をうけ, 比較同定した.

一方, Fr. A₁ (m. liq.) は, 上記 Fr. A₁ (cry.) より得られる xanthyletin, β -sitosterol, luvangetin の再結晶母液と合わせた後, カラムクロマトグラフィー, P-TLC 等を繰り返して分離精製し, 結晶性あるいは薄層クロマトグラフィー (以下 TLC と略記) にて単一スポットを示す 11 種のフラクションを得た. これらのうち, 6 種のフラクションよりは, Fr. A₁ (cry.) より得られている 1, 11, および 13 の他, β -amyrin⁷⁾ (20), mp 200—202°C (lit.¹⁸⁾ mp 204—206°C), des-*N*-methylchelerythrine⁷⁾ (21), mp 222—223°C (lit.¹⁸⁾ mp 223.5—225°C), 4-methoxy-1-methyl-2-quinolone⁷⁾ (22), mp 100—103°C (lit.¹⁹⁾ mp 99—103°C), を得た.

残る 5 種のフラクションについては, TLC の *R_f* 値²⁰⁾ の大きな順に記すと, 以下のようになる.

R_f 値 0.68 を示す無色針状晶 (23), mp 105—107°C, は文献未記載の物質である. 少量のため元素分析および MS⁹⁾ の測定を行っていないが, ¹H-NMR⁹⁾ のデータより 3,3-dimethylallyloxy 基, 1ケのメチレンジオキシ基, 1ケのメトオキシ基の他, 6ケの芳香族プロトンならびに 8ケの脂肪族プロトンの存在が示唆された. この 8ケの脂肪族プロトンは, δ 2.84 (1H, dd, *J*=16.0, 8.0 Hz), 3.08—3.50 および 3.60—3.96 (each 2H, m), 4.10 (1H, d, *J*=10.0 Hz), 4.39 (1H, d, *J*=8.0 Hz), 4.81 (1H, d, *J*=5.0 Hz) に分裂して観察される. このシグナルの分裂形式は, 植物成分として比較的分布の広い perhydrofurofuran 環をもつリグナンの perhydrofurofuran 環部分のプロトンと考えれば, よく説明出来る.

Perhydrofurofuran 環をもつリグナンとしては, Chart 4 に示すように 2 および 6 位に芳香環を有するが, この両者が equatorial に位置する sesamin²¹⁾ 型 (A), equatorial および axial に配置している episamin²¹⁾ 型 (B), さらに両者共に axial として存在する diasamin²¹⁾ 型 (C) の 3 種の立体異性体に分類され,²²⁾ ¹H-NMR⁹⁾ においては, sesamin 型 (A) および diasamin 型 (C) が対称性のあるシグナルパターンを示すのに反し, episamin 型 (B) は複雑なシグナルパターンを与える²³⁾ ことが知られている. 今, 著者らが得た化合物について, ¹H-NMR⁹⁾ を見てみると, 複雑なシグナルパターンを与え, このものが episamin 型 (B) に属することを

3,3-dimethylallyl ether

phenol

others

Chart 4

示している. この仮定の下に, このものがメチレンジオキシ基, メトオキシ基, 3,3-dimethylallyloxy 基を持つことを考慮すると, このものの可能な構造式としては, Chart 4 に示す (B) 中の 4 種の式 (23—26) のいずれかでなければならないことになる.

さらに, リグナンの生合成過程を考慮に入れて, リグナンにおける一般的な precursor の 1 つである coniferyl alcohol (27) がまず骨格形成に関与し, 続いて生成したフェノール性リグナンに存在するフェノール基が 3,3-dimethylallyl 化を受けたと仮定すると, 上記の 4 つの式 (23—26) のうち, 著者らが得たリグナンは, 3,3-dimethylallyloxy 基が perhydrofurofuran 環に対してパラ位にある 2 式 (23, 24) が妥当であると推論出来る.

27

Chart 5

ところで, この 2 式 (23, 24) の 3,3-dimethylallyloxy 基がフェノール性水酸基でとどまっているフェノール性リグナン (28, 29) については, 既に報告されており, Taylor ら²⁴⁾が *X. pluviatile* HARTREY より単離した pluviatilol および西岡ら²⁵⁾がサンショウ, *X. piperitum* (LINN.) D.C., より単離した xanthoxylol がこれらに該当する. この両者の構造の上記 2 式 (28, 29) への振りわけについては, まず Taylor らによって, pluviatilol に対して 29 式が提出され, その後, 西岡ら²⁵⁾ は彼らが単離した xanthoxylol の構造として, 28 および 29 式の選択

に迫られ, xanthoxylol が pluviatilol に一致しないという事実より xanthoxylol に 28 式を提出した.

1976 年に至り, Pelter ら²⁶⁾は, Taylor らが pluviatilol に対して得た結論に疑問を抱き, pluviatilol の ¹H-NMR⁹⁾ を立体モデルを用いて仔細に検討しなおすと共に, 新たに ¹³C-NMR⁹⁾ を測定して, pluviatilol は 29 式ではなく 28 式で表わされなければならない, と結論した. この結論は, 当然の帰結として, 西岡ら²⁵⁾ が得た xanthoxylol の構造も, 28 式ではなく 29 式で表わされなければならないという結論に導くものである.

ところで, 西岡ら²⁵⁾ は, 同じサンショウから xanthoxylol 3,3-dimethylallyl ether を単離し, その構造を xanthoxylol のフェノール性水酸基を 3,3-dimethylallyl 化することによって決定している. このことは, xanthoxylol 3,3-dimethylallyl ether が 24 式で表わされることを示すが, 西岡ら²⁵⁾はこのエーテル体は油状物質であると報告しているところから, 著者らが得たリグナン, 無色針状晶 (mp 105—107°C), がそのエーテル体と一致するとは考え難い. 従って, 著書らが得たリグナンは新リグナンの pluviatilol 3,3-dimethylallyl ether であり, その構造は 23 式でなければならないと結論出来る.

なお, 著者らが得た新リグナンは, ORD⁹⁾ にて負の曲線を示す. 一般に正の旋光性を示すリグナンは, 橋頭位 (C₁ および C₈ 位) の絶対配置が *R* 配置であることが明らかにされている²²⁾ので, 著者らが得たリグナンは全てのキラル中心の絶対配置を含めて, 23 式で表わされるのが妥当である.²⁷⁾

つぎに, *R_f* 値 0.65 を示す無色プリズム晶 (30), mp 196—200°C, は ¹H-NMR⁹⁾ で *N*-メチル基, メチレンジオキシ基, 2 ケのメトオキシ基ならびに 6 ケの芳香族プロトンのシグナルを示す. さらに, IR⁹⁾ ならびに ¹H-NMR⁹⁾ のデータは, acetyl基およびその acetyl基とカップリングした 1 ケのプロトン [δ 2.04 (3H, s), 2.22 (1H, dd, *J*=15.0, 5.0 Hz), 2.60 (1H, dd, *J*=15.0, 11.0 Hz), 5.00 (1H, dd, *J*=11.0, 5.0 Hz)] が存在することを示し, このものは acetylchelerythrine²⁸⁾ (30) と考えられた. そこで, 文献²⁸⁾の方法に準拠し, chelerythrine (31) より 30 を誘導し, 比較同定した.

R_f 値 0.63 を示す無色プリズム晶 (32), mp 67—68°C は, 元素分析値および MS⁹⁾ より分子式は C₁₉H₂₂O₃ と決定され, IR⁹⁾ および ¹H-NMR⁹⁾ のデータよりクマリン核が存在することが判り, さらに, ¹H-NMR⁹⁾ から 3 ケの芳香族プロトンが存在することが明らかとなり, その結果, umbelliferone (14) のエーテル誘導体と推定された. そのエーテル残基に関しては, ¹H-NMR⁹⁾ において 3 ケの 3 級メチル基, 3 ケのメチレン基, 2 ケの olefinic プロトンのシグナルが観察されることより, 直鎖の monoterpene 残基と考えられた. 以上の事実より, このものは小松ら²⁹⁾によって邦産ミカン科植物 *Citrus aurantium* L. Subsp. *Sinensis* ENGL. より単離報告され, 後に刈米ら³⁰⁾によってその構造が訂正された auraptene (32) と考えれば, よく説明がつく. そこで, 京都薬科大学松野教授より標品³⁰⁾の分与をうけ, 比較同定した.

R_f 値 0.58 に主たるスポットを示す黄色ロウ状固体として得られる物質は, なお TLC 上多くのスポットを示す. 本物質は, その状態のままではカラムクロマトグラフィーなどでは十分に精製が不能と思われたので, そのまま無水酢酸・ピリジンにて処理し, 生成物の TLC を検したところ, *R_f* 値 0.58 を示す物質は何等変化を受

けず、混在する他の多くのスポットは R_f 値が大きくなり、分離精製が容易となった。このようにして精製した主成分は、淡黄色固体 (33), mp 61—71°C, として得られる。本物質は, MS⁹⁾ において最大質量ピークを m/z 279 に与え, IR⁹⁾ においてアミド基 (3450, 3300, 1660 cm^{-1}) および *trans-trans* diene 基 (1000 cm^{-1}) の吸収を示す。¹H-NMR⁹⁾ では isobutyl 基, NH 基, 4 ケの olefinic プロトンのシグナルと δ 1.30 に 14 H 分の broad singlet および δ 2.04—2.40 に 2 H 分の multiplet として合計 16 H 分の脂肪族プロトンのシグナルが観察される。今, この ¹H-NMR⁹⁾ におけるプロトン数ならびに MS⁹⁾ における最大質量ピーク (m/z 279) を考慮に入れて, このものの分子式を検討すると $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NO}$ が妥当となる。さらに, このものがアミド化合物で, isobutyl 基を分子内に持つということを考えた時, このものが, サンショウより単離構造決定がなされているサンショウの辛味成分である一連のアミド体 [sanshoöl I,³¹⁾ (34), sanshoöl II^{31b,32)} (35), sanshoamide³³⁾ (36)] の類縁化合物であると想致された。

Chart 6

一方, 既に Bohlmann ら³⁴⁾は, キク科 (Compositae) 植物モクシュンギク, *Chrysanthemum frutescens* L., より *N*-isobutyl-(2*E*,4*E*)-2,4-tetradecadienamamide (33) を単離報告している。今, 著者らが得た化合物を上記アミド (33) と比較すると, 著者らが得た化合物の融点が mp 61—71°C と Bohlmann らのもの (mp 84.5°C) に比べ若干低いものの, 他のデータ類は全て良く一致する。そこで, Bohlmann 教授に著者らの得た化合物を送り比較同定を依頼したところ, 完全に一致する旨の返答³⁵⁾を得たので, 著者らの得たアミド体は, *N*-isobutyl-(2*E*,4*E*)-2,4-tetradecadienamamide (33) であることを確認できた。著者らの物質の融点が低い点については, 著者らが得た量が僅微であったため, 精製がなお不充分であったのではないかと考えている。

R_f 値 0.57 を示す無色プリズム晶 (37), mp 260—263°C, は少量のため元素分析は行っていないが, 75 eV における MS⁹⁾ では m/z 349 に, 20 eV では m/z 479 にそれぞれ最大質量ピークを与える。IR⁹⁾ においては, 2235 cm^{-1} にニトリル基の吸収を示し, ¹H-NMR⁹⁾ においては dihydrochelerythrine (38) 骨格 [δ 2.41 (3H, s, NMe), 3.99, 4.02 (each 3H, s, OMe), 6.09 (2H, s, OCH₂O), 6.59, 7.14 (each 1H, s, arom. H), 7.05, 7.53, 7.62, 7.78 (each 1H, d, $J=8.0$ Hz, arom. H)] に帰因すると考えられるシグナルを与える。以上の事実より, 著者らは本塩基が特異な構造を有する新 benzo[*c*]phenanthridine 型アルカロイドであることを確認したので, ailanthoidine と命名した。本塩基の構造については, 現在研究中であり, 別途報告したい。

Fr. A₂ についても, カラムクロマトグラフィーや P-TLC 等を繰り返して, 既に得ている xanthyletin 以外に 3 種の結晶を得た。これらのうち, 無色微細針状晶, mp 288—290°C, は oxynitidine^{7,19)} (39) であり, 無色プリズム晶, mp 268—272°C, は arnottianamide^{7,18)} (40) であることを確認した。

残る淡黄色針状晶 (14), mp 222—227°C, は IR⁹⁾ および ¹H-NMR⁹⁾ のデータからクマリン核ならびに水酸基の存在が確認され, さらに ¹H-NMR⁹⁾ において 3 ケの芳香族プロトンの存在を示すことより, umbelliferone と推定されたので, 市販の標品と比較し同定した。

非フェノール性第 3 級塩基分画 (Fr. B) の検索

Fr. B はカラムクロマトグラフィー等を繰り返して, 上記中性分画より得ている 1, 11, 32 以外に, 1 種の結

晶 (41), 無色針状晶, mp 121.5—123°C, を得たが, このものは (–)-asarinin (episesamin)^{7,8)}であることを確認した。

フェノール性第3級塩基分画 (Fr. C) の検索

Fr. C についてもカラムクロマトグラフィー等を繰り返して, 上記2分画より得ている1以外に, TLC 上 1 spot を示す4種のフラクションを得た。これらのうち, 無色プリズム晶, mp 175.5—180°C, $[\alpha]_D -9.6^\circ$, として得られる化合物は, (–)-syringaresinol^{7,8)} (42)であることを確認した。

残る3種のフラクションについて, TLC における R_f 値³⁶⁾の大きな順に記せば, 以下のようになる。

R_f 値 0.46 を示す黄色油状物 (43) ならびに R_f 値 0.43 を示す橙色油状物 (44) は, 共に MS⁹⁾ において m/z 358 に分子イオンピークを与え, IR⁹⁾ および ¹H-NMR⁹⁾ にて2ケの水酸基が存在することを示す他, ¹H-NMR⁹⁾ において2ケのメトオキシ基ならびに6ケの芳香族プロトンのシグナルを示す。さらに ¹H-NMR⁹⁾ において, 両者共8ケの脂肪族プロトンのシグナルを示し, これらは perhydrofurofuran 環を持つリグナンの perhydrofurofuran 環に帰属²³⁾ 出来, それらのシグナルパターンより, R_f 値 0.46 を示す物質 (43) は Chart 4 における episesamin 型 (B), R_f 値 0.43 を示す物質 (44) は sesamin 型 (A) であると推定された。

R_f 値 0.46 を示す物質については epipinoresinol³⁷⁾ (43) と考えられたので, 直接標品と比較を試みるため標品の入手を試みたが, 成功しなかった。しかしながら, 著者らの物質の ¹H-NMR⁹⁾ のデータと, 既に報告されている (+)-epipinoresinol のデータ³⁸⁾ とが完全に一致することより, このものが epipinoresinol であることは確実である。なお, 既に単離報告されている 43 は西田ら³⁹⁾ がハイノキ科 (Symplocaceae) のクロキ, *Symplocos lucida* Sieb. et Zucc., より単離した1例を除いてすべて右旋性であるが, 著者らが得た 43 は左旋性であり, (–)-epipinoresinol が天然より単離されたのは2例目である。また, 現在まで天然より得られた 43 はすべて結晶として得られているのに反して, 著者らの場合は油状物質として得られているが, TLC および各種データより考えて, さほど純度が低いものとは考えられない。既に著者ら^{8,19)} が, syringaresinol (42) について指摘したように, リグナン類は一般に, いずれかの光学活性体とラセミ体との混合物として単離される例が多い。また, その光学純度に関連して, 融点も大きく異なる場合がある。著者らが得た (–)-epipinoresinol の比旋光度は $[\alpha]_D -99.5^\circ$ (acetone) を示し, 報告されている (+)-epipinoresinol の値の中での最高値³⁷⁾ $[\alpha]_D +130.4^\circ$ (acetone), と比較すると可成り低い。以上の事実より, 著者らが得た epipinoresinol は, 光学的な純度が低いものではないかと考えている。

つぎに, R_f 値 0.43 を示す物質については, pinoresinol (44) と考えられたので, 北海道大学笹谷博士に著者らが得た物質のデータ類を送り, (+)-pinoresinol⁴⁰⁾ (44) のデータとの比較を依頼し, 同定した。現在までに単離された pinoresinol は, 著者らの知る限りすべて右旋性を示すと報告されているにもかかわらず, 著者らのものは左旋性, $[\alpha]_D -42.1^\circ$ (acetone), を示すから (–)-pinoresinol を単離した第1番目の例となる。さらに, 上記 43 の場合と同様 44 の過去の例は結晶として得られているにもかかわらず, 著者らの場合は油状物質として得られているが, やはり旋光度の絶対値は, 過去の最高値²²⁾ $[\alpha]_D +84.4^\circ$ (acetone), に比較して可成り低いので, やはり光学的な純度が低いものではないかと推定している。

R_f 値 0.13 を示す無色プリズム晶, mp 123—127°C, は MS⁹⁾ において最大質量数のピークを m/z 362 に与え, IR⁹⁾ および ¹H-NMR⁹⁾ のデータから水酸基が存在することが示唆された。一方, UV⁹⁾ スペクトルはアルカリを添加することによって吸収が長波長側にシフトして観察されるから, 水酸基のうち少なくとも1ケは, フェノール性水酸基であることが判る。さらに, ¹H-NMR⁹⁾ は, 2ケのメトオキシ基, 6ケの芳香族プロトンの他, 2ケのメチンプロトン, 2ケの benzylic メチレンプロトン, 2ケの酸素原子をもつメチレンプロトンのシグナルを

45

Chart 7

示す。以上の事実より, このものが上述の epipinoresinol (43) または pinoresinol (44) の perhydrofurofuran 環が開裂して生成した secoisolariciresinol (45) と考えれば, よく説明出来る。そこで, このものについても北海道大学笹谷博士に著者らが得たもののデータを送り, 比較同定を依頼したところ完全に一致した。なお, ここに得た secoisolariciresinol は $[\alpha]_D -46.0^\circ$ を示すことより, (–)-secoisolariciresinol (45) である。

結 語

以上、著者らは、カラスザンショウ皮部の成分について再検討を行い、Table II に示す 19 種の化合物を単離した。その内訳としては、クマリンが 4 種、アルカロイドが 4 種、アミドが 3 種、リグナンが 6 種、その他の中性物質が 2 種となる。なかでも、前報²⁾の結果と比較して植物の新鮮さには関係なく xanthyletin (1) の含量が 0.28% と圧倒的に多いことは注目に値する。また、今回はアルカロイド類の種類ならびに含量共に少なく、前回の研究では主成分として得られた nitidine (6) や dictamnine (5) は全く得られなかった。この理由としては、約 20 年前に作製されたエキスのために、塩基性物質がほとんど酸化的に分解したためではないかと考えられる。この事実は、アルカロイドが採集後比較的早く分解することを示しており、今後アルカロイドの研究を行うため

TABLE II. The Isolated Products from the Bark of *X. ailanthoides* SIEB. et ZUCC.
[*F. ailanthoides* (SIEB. et ZUCC.) ENGL.]

Products	Fraction					Total Yield (%)	Root ²⁾ (%)
	Fr. A (%)		Fr. B (%)	Fr. C (%)			
	Fr. A ₁ (%)	Fr. A ₂ (%)					
(A) Coumarin							
Xanthyletin (1)	0.2367	0.00961	0.03337	0.00048	0.28016	0.0037	
Luvangetin (13)	0.0034				0.0034	—	
Auraptene (32)	0.0221		0.0027		0.0248	—	
Umbelliferone (14)		0.0007			0.0007	—	
(B) Alkaloid							
a) Benzo[<i>c</i>]phenanthridine							
Nitidine (6)					—	0.00252	
Des- <i>N</i> -methylchelerythrine (21)	0.00128				0.00128	—	
Acetonylchelerythrine (30)	0.00014				0.00014	—	
Ailanthoidine ^{a)} (37)	0.00064				0.00064	—	
Oxynitidine (39)		0.00046			0.00046	—	
b) Furoquinoline							
Skimmianine (4)					—	0.00087	
Dictamnine (5)					—	0.00303	
c) Aporphine							
Laurifoline (8)					—	0.00002	
(C) Amide							
<i>N</i> -Isobutyl-(2 <i>E</i> ,4 <i>E</i>)-2,4-tetradecadienamide (33)	0.00187				0.00187	—	
4-Methoxy-1-methyl-2-quinolone (22)	0.00068				0.00068	—	
Arnottianamide (40)		0.00111			0.00111	—	
(D) Lignan							
(-)-Asarinin (41)			0.00071		0.00071	—	
(-)-Syringaresinol (42)				0.00349	0.00349	—	
(-)-Pinoresinol (44)				0.00022	0.00022	—	
(-)-Epipinoresinol (43)				0.00022	0.00022	—	
(-)-Secoisolariciresinol (45)				0.00014	0.00014	—	
Pluviatilol 3,3-dimethylallyl ether ^{a)} (23)	0.0005				0.0005	—	
(E) Others							
β-Sitosterol (11)	0.0132		0.00834		0.0215	—	
β-Amyrin (20)	0.0015				0.0015	—	

a) new compound.

には、新鮮な原料植物を用いる必要のあることを示唆するものとして重要である。一方、クマリンやフェノール性リグナンを含むリグナン類が比較的安定であることは興味深い。

実 験 の 部

融点は微量融点測定器（柳本製作所製）にて測定し、未補正。IR は日立 EPI-G₃ または 215 型、UV は EPS-3T または 340 型にて測定。¹H-NMR は特記しない限り、日本電子 JNM-MH-100 または日立 R-24B にて内部標準（tetramethylsilane）にて測定し、測定溶媒は CDCl₃ を使用。その表示は singlet, doublet, triplet, multiplet, double doublet を s, d, t, m, dd とそれぞれ略記。MS は特記しない限り、日立単収質量分析計 RMU-6E または RMU-7M および RMU-6MC を用い、chamber voltage は 70 eV にて測定。[α]_D は日本分光 JASCO DIP-140, ORD は日本分光 J-20 型にて測定。カラムクロマトグラフィーには特記しない限り、SiO₂ は Merck 社製 Art. 7734, Kieselgel 60 (70—230 mesh), Al₂O₃ は Woelm 社製 neutral を使用。TLC には Merck 社製 Art. 7730, Kieselgel GF₂₅₄ (Typ 60) を使用し、UV ランプ (2536, 3650Å) および 1% Ce(SO₄)₂ in 10% H₂SO₄ aq. を噴霧後、加熱により発色させて検出。標品の同定は混融、IR, TLC にて行った。

皮部の抽出・分離

1960 年カラスザンショウ皮部（京都市嵐山にて採集したもの）、7.45 kg、より作成した MeOH エキスに、温時 5% AcOH aq. を加え、不溶部 (Fr. A) と可溶部とに分画。可溶部は NH₄OH アルカリ性とした後、CHCl₃ にて抽出。クロロホルム抽出液は 5% NaOH aq. にてフェノール部を除去した後、無水 K₂CO₃ にて乾燥し、溶媒を留去。残渣 (Fr. B), 100.6 g, を得。5% NaOH aq. 溶液は、NH₄Cl を加え、再び NH₄OH アルカリ性とした後、CHCl₃ にて抽出。クロロホルム抽出液は乾燥 MgSO₄ にて乾燥後、溶媒を留去し、残渣 (Fr. C), 4.31 g, を得。最初に第 3 級塩基を抽出した NH₄OH aq. は未だ Meyer 試薬が陽性のため、AcOH にて酸性とした後、NH₄-Reineckate aq. を加え、base-Reineckate (Fr. D), 40 g, を得。

Fr. A は少量の CHCl₃ および MeOH に溶解した後、Celite 545 と混和し、十分に風乾。

中性部 (Fr. A) の処理

Fr. A について Celite 545 にて処理したもの、870 g, のうち、390 g を Soxhlet 抽出器を用いて、hexane [Fr. A₁, 45.06 g⁴¹⁾ (換算収量, 100.52 g)], benzene [Fr. A₂, 20.83 g (換算収量, 46.46 g)], CHCl₃ [Fr. A₃, 9.58 g (換算収量, 21.37 g)], MeOH [Fr. A₄, 20.51 g (換算収量, 45.75 g)] と溶媒を順次変え抽出。

Fr. A₁ の処理

Fr. A₁ は、常圧にて溶媒を濃縮すれば、結晶が析出するため、溶媒を完全に留去せず、この析出してくる結晶を汙取し、結晶 [Fr. A₁ (cry.)], 14.05 g, を得。一方、汙液は、溶媒を完全に留去し、残渣 [Fr. A₁ (m. liq.)], 31.01 g, を得。

Fr. A₁ (cry.) は、Al₂O₃ (grade II), SiO₂ および SiO₂ (Mallinckrodt 社製, 100 mesh) カラムクロマトグラフィーならびに P-TLC 等を繰り返して精製し、極性の小さな順に Fr. A₁ (cry.)-1 から Fr. A₁ (cry.)-3 までの 3 種の結晶性フラクション [Fr. A₁ (cry.)-1, 6.114 g, Fr. A₁ (cry.)-2, 0.100 g, Fr. A₁ (cry.)-3, 0.4344 g] を得た。

Xanthyletin (1) Fr. A₁ (cry.)-1, 6.114 g (換算収量, 13.6389 g), は淡黄色プリズム晶, mp 131—132°C (lit.²⁾ mp 130—131°C), とし得られる。Anal. Calcd C₁₄H₁₂O₃: C, 73.67; H, 5.30. Found: C, 73.67; H, 5.34. IR $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ cm⁻¹: 1725 (CO). 本物質は xanthyletin (1) の標品²⁾ と完全に一致。なお、この xanthyletin (1) は後述の Fr. A₁ (m. liq.), Fr. A₂, Fr. B, Fr. C よりも得られている。(総換算収率 0.2802%)

Luvangetin (13) Fr. A₁ (cry.)-2 は benzene-hexane より再結晶を繰り返して、無色プリズム晶, mp 109—111°C (lit.¹⁷⁾ mp 108—109°C), 0.0803 g (換算収量, 0.1791 g), を得。Anal. Calcd C₁₅H₁₄O₄: C, 69.75; H, 5.46. Found: C, 70.00; H, 5.48. IR $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ cm⁻¹: 1725 (CO). ¹H-NMR δ : 1.53 (6H, s, CMe₂), 3.96 (3H, s, OMe), 5.67 (1H, d, *J*=9.5 Hz, (C)-CH=CH), 6.18 (1H, d, *J*=9.5 Hz, C₃-H), 6.31 (1H, d, *J*=9.5 Hz ArCH=CH), 6.79 (1H, s, arom. H), 7.52 (1H, d, *J*=9.5 Hz, C₄-H). MS *m/z*: 258 (M⁺, 19.0%), 243 (100%). 本物質は、サンパウロ大学 Gottlieb 教授より分与を受けた luvangetin (13) の IR の chart のコピーと比較したところ、一致することを確認した。なお、本物質は、Fr. A₁ (m. liq.) からでも得られている。(総換算収率 0.0034%)

β-Sitosterol (11) Fr. A₁ (cry.)-3 は MeOH より再結晶を行い、無色板状晶, mp 141—143°C (lit.⁸⁾ mp 142—143°C), 0.0934 g (換算収量, 0.2084 g), を得。Anal. Calcd C₂₉H₅₀O: C, 83.99; H, 12.15. Found: C, 84.13; H, 11.98. IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3450 (OH). 本物質は、β-sitosterol (11) の標品⁸⁾ と比較同定した。なお、こ

のものは, Fr. A₁ (m. liq.) および Fr. B から得られている. (総換算収率 0.0215%)

上記 1, 13, 11 を得た再結晶母液は, Fr. A₁ (m. liq.) と合わせ, Al₂O₃ (grade I) および SiO₂ カラムクロマトグラフィーならびに P-TLC 等を繰り返して精製し, 極性の小さな順に Fr. A₁ (m. liq.)-1 から Fr. A₁ (m. liq.)-11 までの 11 種の結晶性フラクション [Fr. A₁ (m. liq.)-1, 1.1945 g, Fr. A₁ (m. liq.)-2, 0.2554 g, Fr. A₁ (m. liq.)-3, 0.7862 g, Fr. A₁ (m. liq.)-4, 0.0338 g, Fr. A₁ (m. liq.)-5, 0.1076 g, Fr. A₁ (m. liq.)-6, 0.3478 g, Fr. A₁ (m. liq.)-7, 0.0648 g, Fr. A₁ (m. liq.)-8, 0.0456 g, Fr. A₁ (m. liq.)-9, 0.6084 g, Fr. A₁ (m. liq.)-10, 0.3335 g, Fr. A₁ (m. liq.)-11, 0.0764 g] を得. そのうち, Fr. A₁ (m. liq.)-3, Fr. A₁ (m. liq.)-4, Fr. A₁ (m. liq.)-6 は, 既に本植物の他のフラクションから得られている xanthyletin, luvangetin, β -sitosterol であることを確認した.

Auraptene (32) Fr. A₁ (m. liq.)-1 は MeOH より再結晶を行い, 無色針状晶, mp 67—68°C (lit.³⁰⁾ mp 68°C), 0.7381 g (換算収量, 1.6465 g), を得. *Anal.* Calcd C₁₉H₂₂O₃: C, 76.48; H, 7.43. Found: C, 76.52; H, 7.41. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 1730 (CO). ¹H-NMR δ : 1.58, 1.65 (each 3H, s, CMe), 1.74 (3H, s, =C-Me), 2.06 (4H, dif. s, =C-CH₂CH₂C=), 4.59 (2H, d, $J=6.0$ Hz, =CHCH₂O), 4.90—5.20 (1H, m, olefinic H), 5.45 (1H, dif. t, $J=6.0$ Hz, (C)=CHCH₂), 6.20 (1H, d, $J=10.5$ Hz, C₃-H), 6.80 (1H, d, $J=3.0$ Hz, arom. H), 6.84 (1H, dd, $J=10.0, 3.0$ Hz, arom. H), 7.35 (1H, d, $J=10.0$ Hz, arom. H), 7.62 (1H, d, $J=10.5$ Hz, C₄-H). MS m/z : 298 (M⁺, 20.9%), 69 (100%). 本物質は京都薬科大学松野教授より分与を受けた auraptene (32) の標品³⁰⁾と比較同定した. なお, このものは, Fr. B よりも得られている. (総換算収率 0.0248%)

Des-*N*-methylchelerythrine (21) Fr. A₁ (m. liq.)-2 は benzene-hexane より再結晶を行い, 淡黄色プリズム晶, mp 222—223°C (lit.¹⁸⁾ mp 223.5—225°C), 0.0428 g (換算収量, 0.0955 g), を得. *Anal.* Calcd C₂₀H₁₅NO₄: C, 72.06; H, 4.54; N, 4.20. Found: C, 71.75; H, 4.60; N, 4.08. 本物質は des-*N*-methylchelerythrine (21) の標品¹⁸⁾と比較同定した.

β -Amyrin (20) Fr. A₁ (m. liq.)-5 は MeOH より再結晶を行い, 無色針状晶, mp 200—202°C (lit.¹⁸⁾ mp 204—206°C), 0.0496 g (換算収量, 0.1106 g), を得. *Anal.* Calcd C₃₀H₅₀O: C, 84.44; H, 11.81. Found: C, 84.17; H, 11.67. 本物質は β -amyrin (20) の標品¹⁸⁾と比較同定した.

Pluviatilol 3, 3-Dimethylallyl Ether (23) Fr. A₁ (m. liq.)-7 は MeOH より再結晶を行い, 無色針状晶, mp 105—107°C, 0.0158 g (換算収量, 0.0352 g), を得. ¹H-NMR δ : 1.72, 1.76 (each 3H, s, CMe), 2.84 (1H, dd, $J=16.0, 8.0$ Hz, CHCH₂CH₂), 3.08—3.50 (2H, m, CHCH₂CH₂, OC(H)HCH), 3.60—3.96 (2H, m, OC(H)HCH $\times 2$), 3.88 (3H, s, OMe), 4.10 (1H, d, $J=10.0$ Hz, OC(H)HCH), 4.39 (1H, d, $J=8.0$ Hz, OC(Ar)HCH), 4.54 (2H, d, $J=7.0$ Hz, OCH₂CH=), 4.81 (1H, d, $J=5.0$ Hz, OC(Ar)HCH), 5.48 (1H, dif. t, $J=7.0$ Hz, OCH₂CH=C), 5.89 (2H, s, OCH₂O), 6.68—6.90 (6H, m, arom. H). ORD ($c=2.0 \times 10^{-4}$, CHCl₃) [α]_D¹⁹ (nm): -324.4° (400), -374.3° (380), -424.2° (360), -499.0° (340), -611.3° (320).

Acetonylchelerythrine (30) Fr. A₁ (m. liq.)-8 は benzene-MeOH より再結晶を行い, 無色プリズム晶, mp 196—200°C (lit.²⁸⁾ mp 199°C), 0.0047 g (換算収量, 0.0105 g), を得. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 1705 (CO). ¹H-NMR δ : 2.04 (3H, s, COMe), 2.22 (1H, dd, $J=15.0, 5.0$ Hz, COC(H)HCH), 2.60 (1H, dd, $J=15.0, 11.0$ Hz, COC(H)HCH), 2.62 (3H, s, NMe), 3.90, 3.94 (each 3H, s, OMe), 5.00 (1H, dd, $J=11.0, 5.0$ Hz, ArC(N)-HCH₂), 5.98 (2H, s, OCH₂O), 6.90 (1H, d, $J=9.0$ Hz, arom. H), 7.04 (1H, s, arom. H), 7.32 (1H, d, $J=8.0$ Hz, arom. H), 7.44 (1H, s, arom. H), 7.46 (1H, d, $J=9.0$ Hz, arom. H), 7.66 (1H, d, $J=8.0$ Hz, arom. H). 本物質は chelerythrine (31) より合成した acetonylchelerythrine (30) の標品と比較同定した.

Acetonylchelerythrine (30) の合成 文献²⁸⁾の方法に従い, chelerythrine (31), 0.680 g, を acetone, 34 ml, に懸濁させ, Na₂CO₃ aq. (Na₂CO₃, 1.36 g, H₂O, 6.8 ml, より調整)を加え, 12 h 加熱還流. 反応終了後, acetone を留去し, それに水を加え, CHCl₃ にて抽出. クロロホルム抽出液は K₂CO₃ にて乾燥し, 減圧下溶媒を留去. 得られる残渣, 0.8117 g, を SiO₂ カラムクロマトグラフィーにて精製した後, CHCl₃-MeOH より再結晶を行い, 無色プリズム晶, mp 199—201°C (lit.²⁸⁾ mp 199°C), 0.5268 g, を得. *Anal.* Calcd C₂₄H₂₃NO₅: C, 71.09; H, 5.72; N, 3.46. Found: C, 71.14; H, 5.69; N, 3.41.

***N*-Isobutyl-(2*E*,4*E*)-2, 4-tetradecadienamide (33)** Fr. A₁ (m. liq.)-9 については, その一部, 0.2911 g, を Ac₂O, 3 ml, および pyridine, 3 ml, を用いて 60°C にて 9.5 h 加熱攪拌後, 常法通り処理. 得られる残渣を SiO₂ カラムクロマトグラフィーならびに P-TLC にて精製後, hexane より再結晶を行い, 淡黄色ロウ状固体, mp 61—71°C (lit.³⁴⁾ mp 84.5°C), 0.0626 g, (換算収量, 0.2919 g), を得. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm⁻¹: 3450, 3300 (NH), 1660 (CO), 1000 (diene). ¹H-NMR δ : 0.94⁴²⁾ (9H, d, $J=8.0$ Hz, CHMe₂, CH₂Me), 1.30 (14H, br s,

aliphatic H), 1.60—2.00 (1H, m, $-\dot{\text{C}}\text{HMe}_2$), 2.04—2.40 (2H, m, allylic CH_2), 3.17 (2H, t, $J=7.0$ Hz, NHCH_2CH , D_2O 添加により d に変化), 5.78 (1H, d, $J=15.0$ Hz, olefinic H), 5.50—6.00 (1H, br s, NH, D_2O 添加により消失), 6.00—6.20 (2H, m, olefinic H), 7.04—7.40 (1H, m, olefinic H). MS m/z : 279 (M^+ , 32.2%), 207 (100%). 本物質はベルリン工科大学 Bohlmann 教授により *N*-isobutyl-(2*E*,4*E*)-2,4-tetradecadienamide (33) と同定された。

Ailanthoidine (37) Fr. A₁ (m. liq.)-10 は benzene-hexane より再結晶を繰り返し、無色プリズム晶, mp 260—263°C, 0.0187 g (換算収量, 0.0417 g), を得。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 2235 (CN). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ nm (log ϵ): 241.5 (4.43), 288 (4.62), 320 (4.20) sh. ^1H -NMR⁴³⁾ δ : 1.23 (3H, d, $J=8.0$ Hz, $\text{Ar}\dot{\text{C}}\text{HMe}$), 2.41 (3H, s, NMe), 2.70 (1H, m, $\text{ArC}(\text{Me})\dot{\text{H}}\text{CH}$), 3.99, 4.02 (each 3H, s, OMe), 4.79 (1H, d, $J=10.0$ Hz, $\text{ArC}(\text{N})\dot{\text{H}}\text{CH}$), 6.09 (2H, s, OCH_2O), 6.44 (1H, s, arom. H), 6.59 (1H, s, arom. H), 7.05 (1H, d, $J=8.0$ Hz, arom. H), 7.14 (1H, s, arom. H), 7.35 (1H, d, $J=6.0$ Hz, arom. H), 7.53 (1H, d, $J=8.0$ Hz, arom. H), 7.62 (1H, d, $J=8.0$ Hz, arom. H), 7.78 (1H, d, $J=8.0$ Hz, arom. H), 8.83 (1H, d, $J=6.0$ Hz, arom. H). MS⁴⁴⁾ m/z : 349 (34.6%), 348 (100%), 333 (13.4%).

4-Methoxy-1-methyl-2-quinolone (22) Fr. A₁ (m. liq.)-11 は benzene-hexane より再結晶を行い、淡褐色プリズム晶, mp 100—103°C (lit.¹⁹⁾ mp 99—103°C), 0.0228 g, (換算収量, 0.0509 g), を得。Anal. Calcd $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2$: C, 69.82; H, 5.86; N, 7.40. Found: C, 69.91; H, 5.94; N, 7.20. 本物質は 4-methoxy-1-methyl-2-quinolone (22) の標品¹⁹⁾と比較同定した。

Fr. A₂ の処理

Fr. A₂, 20.83 g, のうち, 一部, 5.50 g, について SiO_2 および SiO_2 (Mallinckrodt 社製, 100 mesh) カラムクロマトグラフィーを繰り返して、極性の小さな順に Fr. A₂-1 から Fr. A₂-4 までの 4 種の結晶性フラクション (Fr. A₂-1, 0.0923 g, Fr. A₂-2, 0.1340 g, Fr. A₂-3, 0.1256 g, Fr. A₂-4, 0.0611 g) を得。このうち, Fr. A₂-1 からは既に Fr. A₁ より得ている xanthyletin (1), 0.0844 g (換算収量, 0.7162 g), を単離した。

Oxynitidine (39) Fr. A₂-2 について Et_2O -hexane にて結晶化させた後, AcOEt より再結晶を行い、無色微細針状晶, mp 288—290°C (lit.¹⁹⁾ mp 285—286°C), 0.0041 g (換算収量, 0.0346 g), を得。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ cm^{-1} : 1640 (CO). 本物質は oxynitidine (39) の標品¹⁹⁾と比較同定した。

Arnottianamide (40) Fr. A₂-3 は CHCl_3 -MeOH より再結晶を行い、無色プリズム晶, mp 268—272°C (lit.¹⁸⁾ mp 267—269°C), 0.0098 g (換算収量, 0.0828 g), を得。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3550—3350 (OH), 1660 (CO). 本物質は arnottianamide (40) の標品¹⁸⁾と比較同定した。

Umbelliferone (14) Fr. A₂-4 は benzene より再結晶を行い、淡黄色微細針状晶, mp 222—227°C (lit.⁴⁵⁾ mp 224—227°C), 0.0062 g (換算収量, 0.0524 g), を得。Anal. Calcd $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$: C, 63.53; H, 3.55. Found: C, 63.13; H, 3.72. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3150 (OH), 1705, 1675 (CO). ^1H -NMR δ : 4.40 (1H, m, OH), 6.16 (1H, d, $J=10.0$ Hz, $\text{C}_8\text{-H}$), 6.71 (1H, d, $J=2.0$ Hz, $\text{C}_6\text{-H}$), 6.79 (1H, dd, $J=9.0, 2.0$ Hz, $\text{C}_6\text{-H}$), 7.43 (1H, d, $J=9.0$ Hz, $\text{C}_5\text{-H}$), 7.82 (1H, d, $J=10.0$ Hz, $\text{C}_4\text{-H}$). MS m/z : 162 (M^+ , 100%). 本物質は市販の umbelliferone (14) の標品と比較同定した。

非フェノール性第 3 級塩基部 (Fr. B) の処理

Fr. B のうち, 一部, 20.091 g, を SiO_2 ならびに Al_2O_3 (grade II) カラムクロマトグラフィーにて分離精製し, TLC を指標として 4 種の結晶性フラクション (Fr. B-1, 0.5477 g, Fr. B-2, 0.2240 g, Fr. B-3, 7.7473 g, Fr. B-4, 0.5696 g) を得。これらのうち, Fr. B-2 および Fr. B-4 からは, 既に Fr. A₁ より得ている auraptene, 0.0397 g (換算収量, 0.1988 g), および β -sitosterol, 0.1241 g (換算収量, 0.6214 g), を, さらに Fr. B-3 からは Fr. A₁ および Fr. A₂ より得ている xanthyletin, 0.4484 g (換算収量, 2.2452 g), をそれぞれ単離した。

(-)Asarinin (41) Fr. B-1 は benzene-hexane より再結晶を行い、無色針状晶, mp 121.5—123°C (lit.⁸⁾ mp 120—121°C), 0.0106 g (換算収量, 0.0531 g), を得。Anal. Calcd $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6$: C, 67.79; H, 5.12. Found: C, 67.61; H, 5.13. ORD ($c=1.04 \times 10^{-4}$, CHCl_3) $[\alpha]^{19}$ (nm): -433.5° (400), -746.6° (320). 本物質は (-)-asarinin (41) の標品⁸⁾と比較同定した。

フェノール性第 3 級塩基部 (Fr. C) の処理

Fr. C, 4.31 g, についても SiO_2 カラムクロマトグラフィーを繰り返して 2 種の結晶性フラクション (Fr. C-1, 0.9394 g, Fr. C-2, 0.8306 g) を得。

(-)Syringaresinol (42) Fr. C-1 は MeOH より再結晶を繰り返し、無色プリズム晶, mp 175.5—180°C (lit.⁸⁾ mp 173—184°C), 0.2505 g, を得。Anal. Calcd $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_8$: C, 63.15; H, 6.26. Found: C, 63.34; H, 6.27.

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{NaJol}}$ cm^{-1} : 3425 (OH). $[\alpha]_D^{30} -9.6^\circ$ ($c=2.06$, CHCl_3) [lit.⁸⁾ $[\alpha]_D^{26} -9.3^\circ$ ($c=2.05$, CHCl_3)]. 本物質は (–)-syringaresinol (42) の標品⁸⁾と比較同定した。

このものの再結晶母液は SiO_2 カラムクロマトグラフィーならびに P-TLC を用いて精製し, TLC にて 1 spot を示す 3 つのフラクション (Fr. C-1-1, 0.0355 g, Fr. C-1-2, 0.0162 g, Fr. C-1-3, 0.0166 g) を得。このうち, Fr. C-1-1 は既に Fr. A₁, Fr. A₂, Fr. B から得ている xanthyletin であることを確認した。

(–)-Epipinoresinol (43) Fr. C-1-2 は黄色油状物として得られる。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 3450 (OH). $^1\text{H-NMR}$ δ : 2.78, 3.30 (each 1H, m, CHCHCH_2), 3.64–4.08 (4H, m, $\text{OCH}_2\text{CH}\times 2$), 3.89 (6H, s, $\text{OMe}\times 2$), 4.42 (1H, d, $J=8.0$ Hz, ArCHCH), 4.85 (1H, d, $J=6.0$ Hz, ArCHCH), 5.65 (2H, m, $\text{OH}\times 2$, D_2O 添加により消失), 6.60–7.00 (6H, m, arom. $\text{H}\times 6$). MS m/z : 358 (M^+ , 100%). $[\alpha]_D^{24} -99.5^\circ$ ($c=0.356$, acetone) [(+)-体: lit.³⁷⁾ $[\alpha]_D +130.4^\circ$ (acetone)].

(–)-Pinoresinol (44) Fr. C-1-3 は橙色油状物として得られる。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 3540 (OH). $^1\text{H-NMR}$ δ : 3.10 (2H, m, $\text{CHCHCH}_2\times 2$), 3.86 (2H, dd, $J=10.0$, 4.0 Hz, $\text{CHCHax.Heq.O}\times 2$), 3.89 (6H, s, $\text{OMe}\times 2$), 4.25 (2H, dd, $J=10.0$, 7.0 Hz, $\text{CHCHax.CHeq.O}\times 2$), 4.73 (2H, d, $J=5.0$ Hz, $\text{ArCH(O)CH}\times 2$), 5.66 (2H, s, $\text{OH}\times 2$, D_2O 添加により消失), 6.85 (6H, s, arom. $\text{H}\times 6$). MS m/z : 358 (M^+ , 100%). $[\alpha]_D^{23} -42.1^\circ$ ($c=0.12$, acetone) [(+)-体: lit.²²⁾ $[\alpha]_D +84.4^\circ$ (acetone)]. 本物質は北海道大学農学部笹谷博士により (–)-pinorensinol⁴⁰⁾ であると同定された。

(–)-Secoisolariciresinol (45) Fr. C-2 については, さらに SiO_2 カラムクロマトグラフィーならびに P-TLC を用いて精製し, TLC³⁶⁾ にて R_f 値 0.39 を示す無色油状物を Et_2O にてトリチュレートし, 無色プリズム晶, mp 123–127°C (lit.⁴⁰⁾ mp 116–117°C), 0.0105 g, を得。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 3580, 3380 (OH). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm ($\log \epsilon$): 215 (4.26), 230 (4.07), 285 (3.72); $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}+1\% \text{NaOH aq}}$ nm ($\log \epsilon$): 216 (4.31), 236 (4.04)sh, 288 (3.69). $^1\text{H-NMR}$ δ : 1.88 (2H, m, $\text{CH}_2\text{CH(H)CH}_2\times 2$), 2.70 (4H, d, $J=8.0$ Hz, $\text{ArCH}_2\text{CH}\times 2$), 3.60–3.90 (4H, m, $\text{CHCH}_2\text{O}\times 2$), 3.80 (6H, s, $\text{OMe}\times 2$), 5.50 (2H, s, $\text{OH}\times 2$, D_2O 添加により消失), 6.65–6.89 (6H, m, arom. $\text{H}\times 6$). MS m/z : 362 (M^+ , 23.9%), 137 (100%). $[\alpha]_D^{24} -46.0^\circ$ ($c=0.09$, acetone) [lit.⁴⁰⁾ $[\alpha]_D^{22} -20.7^\circ$ ($c=1.02$, MeOH)]. 本物質は北海道大学農学部笹谷博士により (–)-secoisolariciresinol⁴⁰⁾ (45) と同定された。

謝辞 本研究に際し, luvangetin の IR の copy を分与されたブラジルサンパウロ大学 O.R. Gottlieb 教授, 天然品の比較同定をして下さった西ドイツベルリン工科大学 F. Bohlmann 教授 (*N*-isobutyl-(2*E*,4*E*)-2,4-tetradecadienamides) ならびに北海道大学農学部 笹谷宜志博士 [(–)-pinoresinol および (–)-secoisolariciresinol], auraptene のサンプルを御恵与された京都薬科大学松野隆男教授に深謝致します。

引用文献および注

- 1) 第 47 報: H. Ishii, T. Ishikawa, I.-S. Chen, S.-T. Lu, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 4345 (1982).
- 2) その 2: 石井 永, 小牧竜夫, 薬誌, **86**, 631 (1966).
- 3) 富田真雄, 石井 永, 薬誌, **78**, 1441 (1958).
- 4) a) 森田直賢, 清水岑夫, 薬誌, **86**, 732 (1966); b) 森田直賢, 福田昌子, 薬誌, **87**, 319 (1967); c) 中沖太士郎, 森田直賢, 薬誌, **73**, 770 (1953); d) 高橋幸太郎, 田辺良久, 加野英夫, 金沢大学薬学部年報, **9**, 52 (1959); e) 篠崎英之助, 工化, **18**, 1077 (1915).
- 5) 石井 永, 石川 勉, 盧 盛徳, 陳 益昇, 薬誌, **96**, 1458 (1976); 石井 永, 村上佳子, 武石啓子, 石川 勉, 萩庭丈寿, 薬誌, **101**, 504 (1981); 石井 永, 石川 勉, 小林純一, 陳 益昇, 盧 盛徳, 薬誌, 執筆中.
- 6) H. Ishii, T. Ishikawa, I.-S. Chen, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 4189; H. Ishii, T. Ishikawa, T. Tohjoh, K. Murakami, E. Kawanabe, S.-T. Lu, I.-S. Chen, *J. Chem. Soc. Perkin 1*, **1982**, 2051.
- 7) 既に著者らによって他のサンショウ属植物より得られている.
- 8) 例えば, 石井 永, 細谷勝弘, 石川 勉, 萩庭丈寿, 薬誌, **94**, 309 (1974).
- 9) 赤外部および紫外部吸収スペクトルは IR および UV, プロトンおよび炭素 13 核磁気共鳴スペクトルは ^1H -および ^{13}C -NMR, マススペクトルは MS, 旋光分散は ORD, 比旋光度は $[\alpha]_D$ とそれぞれ略記.
- 10) 例えば, W. Steck, M. EL-Dakhakhny, S.T. Brown, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 4805.
- 11) 既知クマリンの名称, 含有植物, および物理化学的性質はつぎの通りである. a) Linear 型クマリン: luvangetin¹²⁾ (13), mp 108–109°C (*Luvanga scandens* HAM.¹²⁾); xanthoxyletin¹³⁾ (15), mp 132–133°C (*X. americanum* MILL.^{13a)}); b) Angular 型クマリン: braylin¹⁴⁾ (16), mp 150°C (*F. brayleyana*¹⁴⁾);

- alloxanthoxyletin¹⁵⁾ (17), mp 115—116°C (*X. americanum* MILL.¹⁵⁾); 合成品¹⁶⁾ (18), mp 148°C.
- 12) E. Späth, P.K. Bose, E. Dobrovolny, A. Mookerjee, *Ber.*, **72B**, 1450 (1939); E. Späth, P.K. Bose, H. Schmid, E. Dobrovolny, A. Mookerjee, *ibid.*, **73B**, 1361 (1940).
- 13) a) E. Staples, *Am. J. Pharm.*, **1829**, 123; b) J.C. Bell, A. Robertson, T.S. Subramaniam, *J. Chem. Soc.*, **1936**, 627.
- 14) F.A.L. Anet, G.K. Hughes, E. Ritchie, *Aust. J. Sci. Res.*, **2A**, 608 (1949) [*Chem. Abstr.*, **45**, 2938 f (1951)].
- 15) A. Robertson, T.S. Subramaniam, *J. Chem. Soc.*, **1937**, 1545.
- 16) W.M. Bandaranayake, L. Crombie, D.A. Whiting, *J. Chem. Soc. (C)*, **1971**, 811.
- 17) R.B. Filho, A.F. Magalhães, O.R. Gottlieb, *Phytochemistry*, **11**, 3307 (1972).
- 18) 石井 永, 石川 勉, 萩庭丈寿, 薬誌, **97**, 890 (1977).
- 19) 石井 永, 大井田宏子, 萩庭丈寿, 薬誌, **92**, 118 (1972).
- 20) 展開溶媒は, ベンゼン:酢酸エチル=1:1 (v/v) を使用.
- 21) Sesamin は, 2つの芳香環が piperonyl 基より成るが, その diastereoisomer である episesamin および diasesamin はそれぞれ asarinin および epiasarinin と呼ばれる.
- 22) K. Freudenberg, G.S. Sidhu, *Chem. Ber.*, **94**, 851 (1961).
- 23) C.K. Atal, K.L. Dhar, A. Pelter, *J. Chem. Soc. (C)*, **1967**, 2228.
- 24) J.E.T. Corrie, G.H. Green, E. Ritchie, W.C. Taylor, *Aust. J. Chem.*, **22**, 133 (1970).
- 25) F. Abe, S. Yahara, K. Kubo, G. Nonaka, H. Okabe, I. Nishioka, *Chem. Pharm. Bull.*, **22**, 2650 (1974).
- 26) A. Pelter, R.S. Ward, E.V. Rao, K.V. Sastry, *Tetrahedron*, **32**, 2783 (1976).
- 27) この新リグナンの構造を積極的に証明するため, 3,3-dimethylallyl ether を合成することを目的として Taylor に pluviatilol の分与を依頼したが, pluviatilol の手持ち量がわずかであるとの返事を得た. 以上の事情で現在のところ積極的に著者らの推定の正しいことを証明するには至っていない.
- 28) D.B. Maclean, D.E.F. Gracey, J.K. Saunders, R. Rodrigo, R.H.F. Manske, *Can. J. Chem.*, **47**, 1951 (1969).
- 29) 小松 茂, 田中正三, 日化, **51**, 478 (1930).
- 30) T. Kariyone, T. Matsuno, *Pharm. Bull. (Japan)*, **1**, 119 (1953).
- 31) a) 村上義温, 篠崎好三, 薬誌, **51**, 379 (1931); 浅野三千三, 相原 伝, 薬誌, **69**, 79 (1949); b) L. Crombie, J.L. Taylor, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 2760.
- 32) 相原 伝, 薬誌, **70**, 43 (1950).
- 33) 相原 伝, 薬誌, **71**, 1112 (1951).
- 34) F. Bohlmann, C. Zdero, *Chem. Ber.*, **100**, 104 (1967).
- 35) F. Bohlmann, 私信 (1981年3月17日).
- 36) 展開溶媒は hexane: ether=1:3 (v/v) を使用.
- 37) K. Weinges, *Chem. Ber.*, **94**, 2522 (1961). Weinges 教授に (+)-epipinoresinol の標品を請求したが, 何の連絡もなく, 入手することは出来なかった.
- 38) C.H. Ludwig, B.J. Nist, J.L. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1186 (1964).
- 39) 西田屹二, 住木昌之, 近藤民雄, 木材学会誌, **33**, 269 (1951).
- 40) 三木啓司, 伊藤克己, 笹谷宜志, 木材学会誌, **25**, 665 (1979).
- 41) Fr. A₁ の重量は, 溶媒を留去すれば, 途中で結晶が析出してくるため, Fr. A₁ より得られる結晶の重量と 汙液部の残渣の重量を合計したものである.
- 42) このシグナルは, isobutyl 基由来の2ケの2級メチル基に1ケの1級メチル基が重なっていると考えられる.
- 43) Varian XL-200 にて測定.
- 44) 日本電子 JMS-01-SG-2 にて測定. 20 eV にて測定すれば, *m/z* 479 に M⁺ のピークを与えるが, その相対強度は弱く, *m/z* 333 を base peak にした場合 13.7% である.
- 45) T.Q. Chou, F.Y. Fu, Y.S. Kao, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1765 (1948).