ンを得。黄色細針状品。アセトンで洗滌し乾燥する。Fp 208°。自製のグルコオサッオーン Fp 210° と混融して融点降下せず。

京都薬科大学

Summary

Fraxin or fraxetin is present in the bark of *Fraxinus ornus* L. or *F. excelsior* L., growing in Europe. In *Fraxinus Sieboldiana* Bl., *F. japonica* Bl., *F. pubinervis* Bl., and *F. sambucina* Koidz., growing in Japan, the present worker obtained aesculetin without exception (This Journal: 58, 185 (1938); 60, 200 (1940)). The presence of aesculetin was confirmed in plants other than the above, such as *Fraxinus intermedia* Nakai (I), *F. Spaethiana* L. (II), *F. Sieboldiana* Bl. var. *augustata* Bl. (III) and *F. kantoensis* Koidz. (IV). It was also found that fraxetin was present with aesculetin in (I)., The glycoside, aesculin, was also obtained in good yield from *F. Sieboldiana* Bl., from which only aesculin had been confirmed previously (loc. cit.). It is assumed that aesculetin, which had been found from other plants, was present in the living plants as its glycoside, aesculin.

(Received October 5, 1951)

22. 島田玄彌： トネリコ属植物樹皮成分の研究 (第4報*)

ヤチダモ、オクエゾヤチダモの樹皮成分

Haruya Shimada: Constituents of the Bark of *Fraxinus* Species
(*Oleaceae*). IV. *Fraxinus mandshurica* and *F. excelsissima*.

(Kyoto College of Pharmacy**)

トネリコ属を大きく2大別して頂生花序類と側生花序類に分ける。前報までに記載したトネリコ属植物8種は何れも前者に属しヤチダモ及びオクエゾヤチダモは後者に属している。

ヤチダモ *Fraxinus excelsissima* Koidz. は北海道、奥羽、飛騨、越前に分布しその翅果はオクエゾヤチダモより長く、小葉の付けねに頗る多量の密毛を生じ一般の生態も後者と全然別の感じがするが近縁種である。それ故に近年は後者の変種とも考えられている¹⁾。

オクエゾヤチダモ *F. mandshurica* Rupr. は朝鮮、満洲、東シベリア、樺太等に分布する。両者共にその樹皮の小片を水に投じふりまぜても全く螢光が認められない点は注目すべきことで、前記頂生花序類の8種のトネリコ属のものが例外なく何れも著しく強い螢光を放つのと全くその性質が異なる。此の螢光を放つか放たないかは自ら程度があつてヤチダモ或はオクエゾヤチダモでもその樹皮を数キロも原料とし、エキスにした場合は若干螢光らしきものが認められるが、普通にその枝をとりナイフで若干の樹皮を削り、試験管に入れ水を加えてふりまぜた程度、或は水浴上に温浸し更にアンモニア水を滴加してアルカリ性にしても螢光は認められない。

著者は1940年7月尾瀬沼附近、大清水で採集したヤチダモ及び1943年樺太豊原、菅原繁藏氏が樺太神社境内で採集され同時に送附を受けたオクエゾヤチダモの樹皮について研究した。実験を簡単にするため配糖体を考慮することなく酸で処理しアグリコンを得る方針のもとに操作し両者より共に Fp 172~173° の一結晶物質を得た。本品はその水溶液が全く螢光を發せず Aesculetin (II), Fraxetin (III) と全然別種のものであることが判つた。又その誘導体を作りアセタート Fp 140~141°, メチルエーテル Fp 74~75° より考えて本品が Fraxinol

* 第3報 島田：本誌，72, 63 (1952)。日薬協会総会講演 (1949)。

** Yamashina-Misasagi, Higashiyama-ku, Kyoto.

1) 植物分類地理 3, 40 (1934), 原：日本種子植物集覽 1, 114 (1948)。

I

II

III

(I)であることを確認した。本品はクマリン核の5の位置の置換体で Aesculetin (II), Fraxetin (III) 其他植物成分として天然に出て来るクマリン誘導体の中でこの様なものは他に例がない。本品は初め Späth²⁾ によりセイヨートネリコ *F. excelsior* L. の樹皮より単離された一新成分であつてその構造も合成により (I) と決定されたものである。今回著者はヤチダモ及びオクエゾヤチダモの樹皮からもその存在を証明したので Fraxinol を含むものがトネリコ属に3種あることになった。この兩種はその樹勢頗る壯大で又葉の巨大な点でも頂生花序類のものとは外観的にずつとかけ離れている。偶然にもその成分に於ても全然別種のものを含むことは樹皮の水浸液が全く螢光を放たない点と相俟つて興味がある。これ等に関しては側生花序類のものにつき更に検討を加える必要がある。この兩者は分類学者の意見により各々を別種とし或は他を變種と見たりするが成分的には兩者を区別する論拠にはならない。Fraxinol は植物体中では恐らく配糖体として存在するものであろう。他日更に検討して見たい。但し前記 Späth 等²⁾ も配糖体としては未だ取出していない。奥井氏³⁾ は *F. manshurica* より Fraxin 及び Fraxinin を得られたがこれは研究材料の誤りか検体の取り紛れではないかと思う。

本研究に際し終始懇篤な御指導と御鞭撻を賜つた恩師朝比奈先生並びに京大刈米教授に深甚な謝意を表し、分類学的な鑑定を忝りした小泉源一博士、材料を寄與し或は採集に協力された菅原繁藏、木島正夫、故大隅繁一の諸氏に深謝する。又本研究の一部は文部省自然科学奨励金を使用した。茲に厚く感謝の意を表する。

実 験 の 部

(1) ヤチダモ *Fraxinus excelsissima* Koidz. 1940 年7月尾瀬沼附近、大清水に野生したものを採集した。生樹皮約1kg 適量の水を加え直火で加熱浸出すること2回、浸液は合し水溶上で濃縮し約1l となつたとき5%の割に硫酸を加え2, 3時間加熱して加水分解した。1夜放置し器底に沈着する黒褐色樹脂狀物質を濾別し濾液を連続抽出器でエーテルで抽出する。エーテル液を芒硝で乾燥しエーテルを留去し少々粘稠性の残渣を得。之を少量のメタノールで溶し氷冷し時々器壁をこすると結晶が出る。

Fraxinol この結晶を数回メタノールから再結晶すると融点は170°附近から順次昇つて172~173°に固定する。無色鍼狀品、水溶液は極めて淡く黄色を呈するが螢光は認められない。又之にアンモニア水を加えてアルカリ性としても変化を見ない。過クロル鉄液を滴下すれば赤褐色を呈し、醋酸鉛液で沈澱を生じない。C₁₁H₁₀O₅ 計算値 C 59.44, H 4.54, 実験値 C 59.52, H 5.08。

Fraxinol-acetat Fp 170° 程度の Fraxinol 0.5 g, 無水醋酸5 cc, 無水醋酸ソーダ 0.2 g を銅網上静かに30分間沸騰させ放冷、冷後少量の水を加え1夜放置、析出する結晶を集め少量の水で洗い素焼板上に乾すと Fp 138°, メタノールより2回再結晶し Fp 140~141°。無色鍼狀品、水溶液に過クロル鉄液、醋酸鉛液を加えても変化しない。C₁₃H₁₂O₆ 計算値 C 59.07, H 4.58, 実験値 C 59.04, H 4.96。

Fraxinol-methyläther Fp 170° の Fraxinol 0.5 g を少量のメタノールに溶けるだけ溶し不溶分はそのまま懸垂させて置いて之にエーテル約20 cc を加え、之に3 cc のニトロソメチルウレタンを分解して発生させたジアツォメタンのエーテル溶液を加えると発泡して反應する。1夜放置し氷醋酸を加え過剰のジアツォメタンを分解しエーテルを留去し残渣に少量のメタノールを加え氷室に入れ、時々器壁をこすると結晶が析出する。極細小の鍼狀品、メタノールより再結晶し Fp 74~75°。C₁₂H₁₂O₅ 計算値 C 60.99, H 5.12, 実験値 C 61.12, H 5.08。

(2) オクエゾヤチダモ *Fraxinus manshurica* Rupr. 1943 年樺太豊原、菅原繁藏氏より送附を受けたもので樺太神社境内に野生したものである。生皮約2.8 kg 細切し変性アルコールで毎回3時間ずつ2回温浸、浸液より大部分のアルコールを留去した後、減圧で濃縮してエキス狀とする。これに水を加え不溶分を濾別し濾液に約5%の割合に硫酸を加え加水分解を行い1夜放置、析出する樹脂狀物質を除きエーテルで抽出、エーテル残渣をメタノールに溶解し脱色し(1)で得た Fraxinol を接種する。析出した結晶をメタノールより再結晶。

Fraxinol Fp 172~173° (1) で得た Fraxinol と混融して変化せず。(以下同じ)其他の性状(1)と全く同じ。
Fraxinol-acetat : Fp 140~141° (混融)。
Fraxinol-methyläther: Fp 74~75° (混融)。C₁₂H₁₂O₅ 計算値 C 60.99, H 5.12, 実験値 C 61.13, H 5.36。

京都薬科大学

2) Per. 70, 698 (1937)

3) 奥井: Tohoku J. Exp. Medizin 30, 534 (1937).

Summary

The *Fraxinus* genus can be divided roughly into two groups of *Fraxinus* sect. *Ornus* and *Fraxinus* sect. *Fraxinaster*. The eight kinds of the *Fraxinus* genus plants described up to the previous report all belong to the former, while *F. mandshurica* Ruprecht and var. *japonica* Max., belong to the latter. The aqueous extract of the latter does not show any fluorescence and appears as if they were a totally different species from the former. A crystalline substance of m.p. 172~173° was obtained from *F. mandshurica* and var. *japonica* which does not show fluorescence; gives an acetate of m.p. 140~141°, and a methyl ether of m.p. 74~75°. This substance is identical with fraxinol obtained by Späth (Ber. 70, 698 (1937)) from the bark of *Fraxinus excelsior* L.

(Received October 5, 1951)

23. 島田玄彌： トネリコ属植物樹皮成分の研究 (第5報) コバチの樹皮成分*

Haruya Shimada: Constituents of the Bark of *Fraxinus*
Species (*Oleaceae*). V. *Fraxinus verecunda* Koidz.

(Kyoto College of Pharmacy**)

トネリコ属, 側生花序類に属するものにコバチ *Fraxinus verecunda* Koidz. と称するものがある。本品は奈良縣大峯山を中心に特産しその地方の人はコーバッチと俗称している高さ 50 m 以上幹の直径 1 m 余りに達する大喬木である。樹勢は頗る壯大で頂生花序類に属するトネリコ属とは全然その趣を異にする。好んで溪流に近く自生し尾根筋には余り見ない。葉は 3~5 対の羽状奇数複葉でその巨大なことも亦特異である。著者は 1948 年 7 月及び 1949 年 5 月奈良縣吉野郡洞川より俗称ワサビ谷に入り確実にコバチであると認めたものの樹皮を採集し実験に供した。樹皮は味は苦くその小片を試験管にとり水と共にふりまぜても全く螢光が認められない。これはヤチダモ、オクエゾヤチダモと同じである。この螢光を放たないということは特に注目すべきことで、この点から少くとも Aesculin, Fraxin 或はそのアグリコンを含んでおらないことを予測される。

著者は一般配糖体を取扱う方法により材料を処理し Fp 192~193° の物質を得た。この物質もその水溶液は螢光を放たない。冷時にフェーリング液を還元しないが加水分解の後には還元する点で先ず配糖体であることが判る。但し此の場合アグリコンはバラ紅色の塊で結晶にはならない。この加水分解を水素気流中で行つても或は又杏仁から新製したエマルチンを用いて行つても同じく結晶性には得られない。この性状は最初に得られる配糖体の融点と併せて考えて Syringin らしく思われる。そこでクロム酸で酸化すると Fp 162° の結晶が得られる。これは Glucosyringaaldehyd に一致する。又このものを加水分解して糖を外すと Fp 111° の Syringaaldehyd が得られる。過マンガン酸カリで酸化すると Fp 208° の結晶が得られる。これは Glucosyringasäure に一致する。このものを更に加水分解に附して糖を外すと Fp 205~206° の Syringasäure が得られたのもとの物質は Syringin であることが判つた。Syringin は最初ムラサキハシドイ *Syringa vulgaris* L. に発見され其後なお他の 1, 2 の植物体¹⁾より発見されたが *Fraxinus* 属からはその例を見ない。コバチを以つて初めとする。即ち *Fraxinus* 属樹皮の主要成分として Aesculetin, Fraxetin, Fraxinol の他に尙一つ Syringin が加わることになる。Syringin の証明されたムラサキハシドイ及び他の 1, 2 の植物などは何れも *Oleaceae* に一括され

* 日薬協会総会講演 (1949)。

** Yamashina-Misasagi, Higashiyama-ku, Kyoto.

1) C. Wehmer: Pflanzenstoffe II, 951, Ergänz. Bd. 152.