144. 嶋田玄彌： トネリコ属植物樹皮成分の研究 (第6報*) オオトネリコ
ヤマトアオダモ, アラゲアオダモ, ビロウドアオダモの樹皮成分

Haruya Shimada: Constituents of the Bark of *Fraxinus* Species (*Oleaceae*).VI.
Fraxinus borealis Nakai, *F. longicuspis* S. et Z., etc.

(Kyoto College of Pharmacy**)

前報までにトネリコ属植物の内て頂生花序類に属する8種類のものの樹皮につきその成分を研究し、例外なしに Aesculetin が存在することを報告した。¹⁾ 又その一種であるコバノトネリコでは Aesculin を証明した。今回は下記4種の *Fraxinus* 属植物樹皮についてその成分を研究し同じく例外なしに Aesculin 又は Aesculetin を証明した。

種 名	探 集 地	成 分
I. オオトネリコ <i>Fraxinus borealis</i> Nakai	秋田県山瀬村	Aesculin, Fraxin, Mannit
II. ヤマトアオダモ <i>F. longicuspis</i> S. et Z.	A 三重県上野 B 東大秩父演習林	Aesculin, Mannit Aesculetin, Fraxetin
III. アラゲアオダモ <i>F. sambucina</i> Koidz. var. <i>pubescens</i> Nakai	A 東大秩父演習林 B 白山 (加賀側)	Aesculetin, Aesculetin, Fraxin
IV. ビロウドアオダモ <i>F. sambucina</i> Koidz. var. <i>velutina</i> Nakai	白山 (飛騨側)	Aesculetin.

ここに於て本邦に自生するトネリコ属の中で頂生花序に属するものには悉く Aesculetin 又は Aesculin が存在することとなる。中沖博士等²⁾ は別個にトネリコより Aesculin を証明された。1935 年飯田氏³⁾ はオオトネリコより Fp 205° の物質を得て Fraxin が存在するとされ、奥井氏⁴⁾ はこれを追試し、オオトネリコ、トネリコ、ヤチダモより Fp 205° の物質と Fp 262~263° の物質を得、前者を飯田氏にならい Fraxin とし後者を Fraxin とは別物として Fraxinin と命名した。両氏がこの Fp 205° の物質を Fraxin としたのはその融点だけに拠つたもので、そのアグリコン並びにその誘導体の記載はない。Fraxin と Aesculin が偶然にも Fp 205° (この融点のものは無水物, Chemiker Kalender, Kempf-Kutter Fp 160° は 1/2 結晶水のもの) である点に注意を要する。著者はオオトネリコより多量の Aesculin 及び Aesculetin を得たが Fraxin は極めて少量より得られなかつた。それ故に飯田、奥井両氏が Fraxin とした Fp 205° の物質は多分に Aesculin の疑いがある。同氏の得られた Fp 262~263° の Fraxinin と称する物質は氏の報告、水及び熱湯に対する溶解度から推察して Aesculetin Fp 268° ではないかと思う。更に又同氏はヤチダモからも Fraxin 及び Fraxinin を得たがこれは明かに何かの誤りであつて著者の⁵⁾ はヤチダモから多量の Fraxinol Fp 172~173° を得た。その樹皮水浸液には蛍光が認められぬという特質があるのでヤチダモには Fraxin は存在せぬと断言出来る。

オオトネリコ及びヤマトアオダモよりはオキシクマリン配糖体以外に Mannit を得た。このことは生薬マンナが *Fraxinus Ornus* L. より採集されるのであるから敢て珍しくないがこの事実により Mannit も亦トネリコ属植物に広く分布するものであることが判る。ヤマトアオダモは研究材料として2ヶ所より採集したものを使つた。その一つは Aesculin のみを得、Fraxin を夾雑せず、他に Mannit を含有し、他の一つよりは Mannit は得られず Aesculin と Fraxin の混合物を得た。生育地域と採集の時期により或は生の材料と乾燥品の差異によつて成分含量などに若干の相違が認められる。

アラゲアオダモ及びビロウドアオダモは共にコバシジノキ⁶⁾ の変種となつている。アラゲアオダモの研究材料

* 第5報 嶋田：本誌 72, 67 (1952)。日本薬学会年会講演 (1950)。

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

1) 嶋田：本誌 58, 636 (1938)。60, 508 (1940)。72, 63 (1952)。

2) 中沖：日本薬学会年会記念講演 (1950)。

3) 飯田：Tohoku J. exp. Medizin 25, 455, 47 (1935)。

4) 奥井：Tohoku J. exp. Medizin 30, 534 (1937)。

5) 嶋田：本誌 72, 65 (1952)。

6) 嶋田：本誌 60, 508 (1940)。

はこれも亦 2 ケ所より採集した。一つは Aesculetin と Fraxetin, 他の一つよりは Aesculetin と Fraxin を得た。ビロウドアオダモからは Aesculetin を証明した。

本研究に際し終始懇篤な御指導と御鞭撻を賜った恩師朝比奈先生並びに京大教授刈米達夫先生に深甚な謝意を表する。材料を寄与し又は採集に便宜を与えられた東大猪熊教授、秩父演習林住田芳太郎林長、同前田嶺三氏、林業試験場秋田支場四手井綱英氏、佐藤邦彦氏、山瀬営林署古家儀入郎氏、上野町黒川喬雄氏、岐阜薬大原田利一氏、本学学生布藤昌一君に感謝の意を表する。実験に熱心に協力された沢田徳之助、福田真三両氏に深謝する。

実 験 の 部

I. オオトネリコ *Fraxinus borealis* Nakai 研究材料は秋田県北秋田郡山瀬村岩瀬国有林に自生したもので 1949 年 12 月の採集品である。細切した樹皮 4 kg に沈降炭酸カルシウムを撒布し 60%変性アルコールを加え温浸 3 時間、2 回繰返す。温時濾過し濾液を合し初め常圧、後に減圧で大部分のアルコールを留去し、これに少量の水を加え更に醋酸鉛液を加えて生ずる黄色の沈澱物を濾去し濾液を減圧でエキス状となるまで濃縮。エキスを数回に分け醋酸エチルで数回温浸する。浸出液を 1 夜放置すると多量の白色結晶性物質を析出。

Mannit Fp 165° 無色鍼状品、甘味あり。昆布より製した Mannit と混融しても変化がない。以下 (混融) と略記。 **Hexaacetyl-mannit** Fp 123° (混融)。 **Triformal-mannit** Fp 229°。

Fraxin Mannit を濾過した醋酸エチル溶液を尙 1 週間放置すると器壁に多量の鍼状結晶が析出。これを濾集し初め水、次に 50%アルコールより再結晶する。得量 0.5 g, Fp 204° 淡黄色鍼状品。味苦く水溶液は淡く螢光を放つ。この結晶を硝酸に溶解すれば黄色となり、之にアンモニア水を加えると帯褐黄色となる (Aesculin の場合は鮮紅色)。

Fraxin の加水分解 Fp 205° の結晶を 5%硫酸で 1 時間加熱しアグリコンを得る。淡黄色、細鍼状品 Fp 225° 濃硫酸に黄色に溶解し固形苛性ソーダ上に置けば橙紅色、アンモニア水に黄色を呈して溶解し螢光を発する。

Aesculin Mannit, Fraxin の結晶を分取した母液より醋酸エチルを留去し、残った粘稠性エキスを活性炭を加え熱 90%アルコールで抽出、濃縮すれば結晶を析出。50%アルコールより数回再結晶を行う。Fp 205° (混融) この結晶を硝酸に溶解し更にアンモニア水を層積すればアンモニア水層は鮮赤色となる。

Aesculin の加水分解 常法により 5%硫酸で行う。Zp 268° (混融) 水溶液は強く螢石彩を出す。C₉H₆O₄ 計算値 C 60.66, H 3.40; 実験値 C 60.92, H 3.63。

Diacetyl-aesculetin 常法により無水醋酸ソーダ、無水醋酸で醋化する。Fp 133° 無色鍼状品、水溶液は螢光を発する。C₁₃H₁₀O₆ 計算値 C 59.54, H 3.82; 実験値 C 59.35, H 3.91。

Dimethyl-aesculetin 常法によりジアゾメタンによりメチル化する。Fp 144° (混融)。

II, ヤマトアオダモ *Fraxinus longispis* Sieb. et Zucc.

A) 1950 年 5 月三重県高旗山に自生したものを採集した。細切した生樹皮 150 g に沈降炭酸カルシウムを撒布し 90%メタノールに熱時投入し 2 時間浸出、前後 3 回の浸出液を合し初めは常圧、後に減圧で濃縮し得たエキスを醋酸エチルで 10 数回にわたり温時浸出。浸出液を 1 夜放置すると白色結晶が析出。この結晶は Mannit と Aesculetin の混合物であるのでこの結晶を濾集し多量の無水アルコールで取扱い比較的冷時難溶性の Mannit を濾集。

Mannit Fp 166° (混融)。甘味あり水に易溶。 **Hexaacetyl-mannit** Fp 123° (混融)。

Aesculin Mannit を濾去した母液を濃縮し液のアルコール濃度が 90%になるように水を加え放置すると無色鍼状品が析出、之を 80%アルコールより再結晶。Fp 205° (混融), C₁₅H₁₆O₉ 計算値 C 52.94, H 4.71; 実験値 C 52.17, H 4.95。

Aesculetin 前記 Aesculin を常法により加水分解して得、Zp 270° 無色鍼状品 (混融), C₉H₆O₄ 計算値 C 60.66, H 3.40; 実験値 C 60.67, H 3.23。

Diacetyl-aesculetin Fp 134° (混融) C₁₃H₁₀O₆ 計算値 C 59.54, H 3.82; 実験値 C 59.58, H 3.60。

B) 1950 年 7 月東大秩父演習林で確実にヤマトアオダモと認めたものを採集した。原料 300 g—A) に準じて抽出。但し醋酸鉛を使用せず析出した結晶を直ちに加水分解に附しアグリコンの混合物を醋化して分けた。

Diacetyl-fraxetin Fp 193°, **Diacetyl-aesculetin** 前項の母液より得られる Fp 134° (混融)。

III) アラゲアオダモ *Fraxinus sambucina* var *pubescens* Nakai.

A) **秩父演習林高平産** 1950 年 7 月 15 日採集の乾燥樹皮 400 g を用いた。細切したものを稀変性アルコールで 3 回温浸。浸液を合せて濃縮しシロップとして、醋酸エチルで 20 数回にわたり温時浸出する。放冷すると黄褐色粘着性の物質が器底に沈着、この物質を傾斜して除き更に濃縮すると又赤褐色粘着性物質が析出、これを直ちに 50%硫酸で加水分解し冷後濾過し 2 日間放置。殆んど無色の鍼状品 Fp 220~260° を生ず。

Aesculetin 本品を活性炭を用いて脱色精製した Fp 268° (混融) C₉H₆O₄ 計算値 C 60.66, H 3.40; 実験値 C 60.52, H 3.53。

Diacetyl-fraxetin 前項母液を更に濃縮すると Fp 220~250° の混品が析出、これを常法によりアセチル化

し最初に析出する部分を精製. Fp 192.5~193° (混融) $C_{14}H_{12}O_7$ 計算値 C 57.52, H 4.14; 実験値 C 57.12, 57.27; H 4.04, 3.85.

Diacetyl-aesculetin 前項の後期に析出する部分を精製. Fp 132~133° (混融) $C_{13}H_{10}O_6$ 計算値 C 59.58 H 3.78; 実験値 C 59.84, H 3.85.

B) 白山加賀側山麓産 1950年8月15日採集した180gを原料とし稀変性アルコールで3回温浸し浸液を減圧濃縮してシロップ状とする. これを醋酸エチルで温浸し浸液を放置すると極めて微細な結晶が析出.

Fraxin Fp 209~210° 徐々に加熱すれば Fp 205° 諸性状 Fraxin に略々一致する. $C_{16}H_{18}O_{10}$ 計算値 C 51.89, H 4.86; 実験値 C 51.00, 51.22; H 4.85, 4.66.

Fraxetin 上記結晶を加水分解して得る. Fp 227° (混融) $C_{10}H_8O_5$ 計算値 C 57.69; H 3.85; 実験値 C 57.48, H 3.73.

Diacetyl-fraxin Fp 193° (混融) $C_{14}H_{12}O_7$ 計算値 C 57.52, H 4.14; 実験値 C 57.30, 57.79, H 3.85, 4.16.

Aesculetin 最初変性アルコールで得たエキスを醋酸エチルで温浸しその残液に10%硫酸150ccを加え2時間水浴上に加温して加水分解を行い冷後濾過, 濾液を1夜放置すると汚褐色粉末状の結晶が析出, これを濾集し50%アルコールより活性炭を加えて脱色し数回再結晶を行い Fp 270° 淡黄色鍼状晶を得. (混融) 諸性質よく Aesculetin に一致. $C_9H_6O_4$ 計算値 C 60.66, H 3.40; 実験値 C 61.19, H 3.18.

Diacetyl-aesculetin Fp 133° (混融).

IV) ヒロウドアオダモ *Fraxinus sambucina* var. *velutina* Nakai 1950年8月13日, 白山飛騨川大白川上流で採集した樹皮を乾燥して100gを原料とした.

Diacetyl-aesculetin Fp 133° 無色鍼状晶 (混融). Aesculetin Fp 270° (混融).

京都薬科大学

Summary

In continuation of the work described in the previous report [This Journal: 72, 69 (1952)], components of four kinds of Sect. *Ornus* was studied with the following results:

Species	Location	Component
<i>Fraxinus borealis</i> Nakai	Akita Pref.(northeastern)	Aesculin, fraxin, mannitol
<i>F. longicuspis</i> S. et Z.	Miye Pref.(west central)	Aesculin, mannitol
	Saitama Pref.(eastern)	Aesculetin, fraxetin
<i>F. sabucina</i> var. <i>pubineavis</i> Nakai	Saitama Pref.(eastern)	Aesculetin
	Ishikawa Pref. (northwestern)	Aesculetin, fraxin
<i>F. sambucina</i> var. <i>velutina</i> Nakai	Ishikawa Pref. (northwestern)	Aesculetin

This result shows that aesculin or aesculetin was obtained without exception from 12 kinds of domestic Sect. *Ornus* plants, whereas fraxin is present in the majority of these plants growing wild in Europe. The aqueous extract of these barks show strong fluorescence. Fraxin is present in *Aesculus turbinata* L. growing wild in Japan (loc. cit.). This shows that the domestic plants contain aesculin in *Fraxinus* species and fraxin in *Aesculus* species, which is reverse the case in Europe.

(Received January 14, 1952)