345. 刈米達夫, 磯井廣一郎: 植物蠟の研究 (第6報)

松柏類葉中リグナン成分について その1*

Tatsuo Kariyone and Koichiro Isoi: Studies on Plant Waxes. VI.

Lignans from the Leaves of Coniferae. (1).

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto**)

Hartwell 等¹⁾は *Juniperus* 属植物針葉の水懸濁液が制肉腫作用を有することに着目し, *Juniperus sabina* 等数種の *Juniperus* 属針葉よりボドフィロトキシンと共に mp 146.4~148.5° の一新リグナンを得, 構造未決定のまま savinin と命名しており, 又増村は日光ヒバ, チャボヒバより蠟と共に mp 146~146.5° の中性成分を得²⁾. これを hibalactone と命名, その構造を α -ピペロニリデン- β -ピペロニルブチロラクトンとしている³⁾.

著者等はヒノキ (*Chamaecyparis obtusa*) の乾燥葉を第1報⁴⁾ 同様トリクレンを用いて抽出し, ここに得た粗製蠟のリグロイン再結晶母液より mp 146.5~147° 無味無臭の無色稜柱状結晶を得た. 又チャボヒバ (*Chamaecyparis obtusa* var. *breviramea*) 乾燥葉のメタノール抽出物の濃トリクレン溶液を放置するに結晶析出し, これをエタノールより再結晶する時 mp 146~147° を示し, ヒノキより得た物質と混融するも融点降下を示さず, 両者の紫外線吸収スペクトルも全く一致している.

この結晶性物質は Gaebel, Labat の反応には陽性を示しメチレンジオキシ基の存在を示し, これらリグナン類に共通して見られる呈色反応は陽性である. 即ち濃硫酸に対しては黄赤色→黒赤色 (沈澱) を示し, 濃硝酸には熱時反応し黄色のニトロ化合物を生ずる. 又 FeCl₃ 溶液反応陰性, Na₂CO₃ 水溶液, 5% NaOH 水溶液には冷熱時ともに不溶であるが, エタノール性アルカリと暫時加熱すると可溶性物質に変わり, 後酸性にするとゼラチン様白色沈澱を生ず. 以上の性質より遊離のフェノール性水酸基の存在を否定しラクトン環の存在を推定し得る.

この物質の示す物理恒数を Hartwell 等が savinin について得た値と比較すると Fig. 1, Table I, II に示すように, 比旋光度, 紫外部, 赤外部の吸収スペクトルに於いて充分な一致を見ており, 特に赤外部吸収の長波長部, いわゆる指紋領域に於ける一致は比旋光度の一致と相俟つてその立体構造の一致を示すものであり, 著者

Fig. 1. Ultraviolet Absorption Spectra of Savinin and [A] in 95% Ethanol

————: [A] (Lignan from leaves of Hinoki)
 - - - - : Savinin

Table I

	m.p. (°C)	$[\alpha]_D$ in CHCl ₃
[A] ^{a)}	146.5~147	-87.3° (C=1.79)
Savinin	146.4~148.5	-87.0° (C=0.95)

a) Lignan from leaves of Hinoki.

* 刈米, 磯井: 1954 年 7 月日本薬学会近畿例会で発表: 第5報: 本誌 73, 176 (1953).

** Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

1) Hartwell, Johnson, Fitzgerald, Belkin: J. Am. Chem. Soc. 75, 235(1953).

2) 増村: 日本化学会第5回年会講演要旨集 (1952). 3) 増村: 日本化学会第7年会講演要旨集 (1954).

4) 刈米, 渡辺, 門脇: 本誌 72, 5(1952).

Table II. Infrared Absorption Bands (μ ; solvent, chloroform)

[A] ^{a), b)}	3.45	5.73	6.07	8.89	9.10	9.60	10.00	10.74
Savinin	3.46	5.71	6.06	8.89	9.10	9.60	10.00	10.75

a) Lignan from leaves of Hinoki.

b) Infrared spectra were determined with a Perkin-Elmer Model 12C Spectrometer.

等の得た物質は savinin と全く同一物質であると考えられる。増村³⁾は hibalactone の構造として (I) 式を与えているが、著者等がヒノキ、チャボヒバより得た物質も次の事実より同一構造を有する同一物質であると推定される。即ち Gaebel 反応によりメチレンジオキシ基を、 γ -ラクトン環はアルコール性アルカリに対する反応及び赤外部に於ける 5.73μ の吸収よりその存在を確認し得る。次に 6.07μ の吸収は二重結合の存在を示し、一般に 6μ 附近の二重結合に基づく吸収は単独二重結合、ベンゼン環と共軛位置にある二重結合によつても表われるが非常に弱いものであり、著者等の得た物質及び savinin では強い吸収を示しており、これは明らかにカルボキシル基に対して共軛の位置をとるものと考えられる。又旋光度を有することよりラクトン環中にその存在を考えられない。又この事は次のべる紫外吸収スペクトルの考察より充分裏付けられる。即ち Fig. 1 に示すように $\lambda_{max} 336 m\mu$ ($\log \epsilon 4.22$) の巾広い吸収はその還元成績体クベビノリド ($\lambda_{max} 283 \sim 293 m\mu$, $\lambda_{min} 253 \sim 263 m\mu$)⁶⁾ (II) には見られない吸収であり、類似構造をもつ β -及び γ -アポピクロポドフィリン (III), (IV) の吸収⁶⁾ と比較するに二重結合がカルボキシル基とのみ共軛位置にある β -体には、 $290 m\mu$ の位置に吸収があり、これが更にベンゼン環と三者共軛位置にある γ -体となると $60 m\mu$ の bathochromic shift が起り、 $350 m\mu$ の位置に巾広い強吸収が表われている。この現象より類推するとき、著者等の得た結晶, savinin の $336 m\mu$ に於ける強吸収は、ベンゼン環、二重結合、カルボキシル基三者の共軛構造を強く支持するものである。

(I) Savinin

(II) Cubebinolide

(III) β -Apopicropodophyllin (IV) γ -Apopicropodophyllin

次にこの構造に於いて二重結合に基づく幾何学異性体、一つの不斉炭素による光学異性体と、4 コの異性体が考えられるが、紫外部に於ける $\lambda_{max} 336 m\mu$ ($\log \epsilon 4.22$) をその基本構造と考えられる桂皮酸に於ける吸収⁷⁾, *trans*-桂皮酸 $\lambda_{max} 273 m\mu$ ($\epsilon_{max} 20,000$); *cis*-桂皮酸 $\lambda_{max} 264 m\mu$ ($\epsilon_{max} 9,500$) と比較検討する時ベンゼン環に結合しているメチレンジオキシ基の bathochromic 効果を考慮に入れ、その吸収位置、強度より *trans*-構造をとるものと思われる。

以上の結果を総合してヒノキ、チャボヒバより著者等の得た物質は同じくヒノキ科 (Cupressaceae) 植物葉より得られた savinin, hibalactone と同一物質であり、その構造は α -(3,4-methylenedioxybenzylidene)- β -

5) 慶松, 石黒: 本誌 56, 103 (1936).

6) Schrecker, Hartwell: J. Am. Chem. Soc. 74, 5676 (1952).

7) Calvin, Buckles: Ibid. Soc. 62, 3324 (1940).

(3,4-methylenedioxybenzyl)-butyrolactone である。この還元体クベキノリドがヒノキ材中に存在する事は、その他松柏類植物葉中リグナンの検索に当り興味ある示唆を与えるものである。

終りに臨み、赤外線吸収スペクトル測定のためとられた大阪市立大学理工学部赤外分光分析室の諸氏に、又元素分析を担当された本学岩田秀子氏に感謝の意を表する。又本研究費の一部は文部省科学研究費によつた。

実 験 の 部

ヒノキ葉より Savinin の抽出 ヒノキ乾燥葉を約 5 倍量のトリクレンをういて温浸、その抽出液よりトリクレンを回収、ここに得た粗製蠟をリグロインより数回再結晶すると白色の葉蠟を得るが、一方褐色のリグロイン母液を数週間放置するに、mp 137~147° の淡黄色結晶が析出。これを分別、エタノールより数回再結晶するに mp 146.5~147° の無味無臭無色の稜柱状結晶を得。

チャボヒバ葉より Savinin の抽出 チャボヒバ乾燥葉をメタノールにより温浸、その抽出物よりフラボンを除去後、樹脂状黒褐色残留物を濃トリクレン溶液となし、数日間放置すると淡黄色結晶析出。これを前同様エタノールより再結晶すると mp 146~147° の結晶となる。

Savinin 前記 2 結晶は混融するも融点降下を示さず、又紫外外部スペクトルの一致を見。同一物質 savinin である。クロロフォルム易溶、エタノール、ベンゾールに難溶。C₂₀H₁₆O₆ 計算値 C 68.16, H 4.57, 分子量 352, 実験値 C 68.34, H 4.61, 分子量 353 (Rast 法)。

紫外線吸収スペクトルの測定 DU 型ベックマン分光光度計を使用した。溶媒：95%エタノール、濃度：ヒノキ、1.3675 mg/100 cc, チャボヒバ 1.5866 mg/100 cc。

測定結果： $\begin{cases} \lambda_{max} & 237 \text{ m}\mu (\log \epsilon 4.139) \\ \lambda_{min} & 230 \text{ m}\mu (\log \epsilon 4.110) \end{cases}, \begin{cases} \lambda_{max} & 294 \text{ m}\mu (\log \epsilon 4.072) \\ \lambda_{min} & 268 \text{ m}\mu (\log \epsilon 3.671) \end{cases}, \begin{cases} \lambda_{max} & 336 \text{ m}\mu (\log \epsilon 4.220) \\ \lambda_{min} & 307 \text{ m}\mu (\log \epsilon 3.945) \end{cases}$

京都大学医学部薬学科

Summary

The lignan, m.p. 146.5~147°, $[\alpha]_D^{25}$: -87.3° (c=1.79 in CHCl₃), were obtained with wax from the dried leaves of cypress (*Chamaecyparis obtusa*). The liguan was also obtained from *Chamaecyparis obtusa* var. *breviramea* and corresponded to the molecular formula of C₂₀H₁₆O₆. It is assumed to be identical with savinin obtained from the leaves of the juniper species by Hartwell and others¹⁾, by the agreement of its specific rotation and ultraviolet and infrared absorption spectra. This substance is also identical with hibalactone obtained from Nikko cypress and *Ch. obtusa* var. *breviramea* and must be α -(3,4-methylenedioxybenzylidene)- β -(3,4-methylenedioxybenzyl)-butyrolactone (I) from the ultraviolet and infrared spectral data.

(Received August 7, 1954)