テンダイウヤク果実の精油成分について

仁井皓迪, 古川 靖, 岩切三雄, 久保田尚志*

(長岡香料株式会社茨木研究所, *近畿大学医学部)

昭和 53 年 6 月 5 日 受 理

The Constituents of the Essential Oil from *Lindera strychnifolia* (Sieb. et Zucc.) F. Vill. FRUIT

Hiromichi NII, Kiyoshi FURUKAWA, Mitsuo IWAKIRI and Takashi KUBOTA*

Ibaraki Research Laboratory of Nagaoka Perfumery Co., Ltd.,

1-3-30, Itsukaichi, Ibaraki-shi, 567

* Faculty of Medicine, Kinki University, 380,

Nishiyama, Sayama-cho, Osaka 589

The essential oils from the fruits of *Lindera strychnifolia* (Sieb. et Zucc.) F. Vill., grown in Kumano (Mie prefecture) and Hirakata (Osaka prefecture), have been studied. The essential oils were obtained by steam distillation from the mesocarp and seed. The constituents of the essential oils from the mesocarp and seed were respectively investigated by column and gas chromatography, infrared, ultraviolet, mass and nuclear magnetic resonance spectrometry to determine thirty three compounds. The major components in the mesocarp oil were mono- and sesquiterpene hydrocarbons such as α -pinene, β -selinene, δ -cadinene and γ -cadinene, while those in the seed oil were furanosesquiterpenoids such as lindestrene, lindenyl acetate and lindenol. The contents of α -pinene, lindenyl acetate, δ -cadinene and γ -cadinene were rich in the Kumano's oil, while that of β -selinene was rich in the Hirakata's oil.

(Received June 5, 1978)

緒 言

テンダイウヤク [*Lindera strychnifolia* (Sieb. et Zucc.) Hemsl.] は、樟科、クロモジ属の植物で、中国南部原産の常緑かん木で、わが国には享保年間 (1716~35 年) に伝来し、今では九州や和歌山、大阪、静岡などの諸府県に野生している。その乾燥根茎は、“天台烏薬”なる名称で漢薬として用いられている。本植物に関する成分研究として、根茎部では、武田ら⁽¹⁾によるフランセスキテルペン、富田ら⁽²⁾によるアルカロイド、葉部では、Motlら⁽³⁾による精油成分、種子部では、著者ら⁽⁴⁾により種子油に関する報告がある。しかし、果実の精油成分は明らかでない。著者らは、果実を果肉部と種子部とに分けて、それぞれの精油成分を検索し、果実精油の時期的な比較を行って若干の知見を得たので報告する。

実 験

1. 精油の採取 試料 A : 1975 年 10 月 25 日に、三重県熊野市有馬町で採集した果実 1100 g を、果肉部 702 g と、種子部 398 g に分けて、果肉部はそのまま水蒸気蒸留して 1.8 g (収油率 0.26%) の果肉部精油を、また種子部 100 g は、粉碎して、Soxhlet 抽出装置でヘキサン抽出して、ヘキサン留去後、水蒸気蒸留して 6 g (収油率 6.0%) の種子部精油を得た。

試料 B : 1977 年 8 月から 10 月にかけて大阪府枚方市長尾で採集した。

B-I : 10月23日に採集した果実 190 g を果肉部 85 g, 種子部 105 g に分け、それぞれから 0.15 g (収油率 0.17%), 2.86 g (2.70%) の精油を得た。また全果 100 g をジューサーで粉碎した後、水蒸気蒸留して 1.27 g (収油率 1.27%) の精油を得た。この精油を上述の果肉部精

油, 種子部精油と区別するため果実精油とする。

B-II: 9 月 25 日に採集した果実 80 g より果実精油 1.49 g (収油率 1.86%) を得た。

B-III: 8 月 27 日に採集した果実 60 g より果実精油 1.21 g (収油率 2.02%) を得た。

1-1. 果肉部精油の分離: 試料 A の果肉部精油 1.5 g を内径 1.8 cm, 長さ 17 cm のシリカゲルカラムクロマト (70~325 mesh, Merck) により, ヘキサン溶出部 0.9 g とメタノール溶出部 0.4 g に分離し, ヘキサン溶出部はさらに, 15% 硝酸銀含浸シリカゲルカラムクロマトにより, またメタノール溶出部は再びシリカゲルカラムクロマトにより分離した。

1-2. 種子部精油の分離: 試料 A の種子部精油 3 g を内径 2.8 cm, 長さ 45 cm のシリカゲルカラム (70~325 mesh, Merck) により, ヘキサン溶出部 0.3 g, ヘキサン: エーテル (9:1) 溶出部 1.5 g, ヘキサン: エーテル (1:1) 溶出部 0.8 g, 酢酸エチル溶出部 0.2 g, メタノール溶出部 0.1 g を得たが, 酢酸エチルおよびメタノール溶出部は粘度が高くエーテルにほとんど溶けず, GLC で確認される成分が存在しなかったため検索は行わなかった。

2. 標準試料 β -selinene は, celery seed oil から, また δ -cadinene, γ -cadinene は, citronella oil の高沸点留分からそれぞれ, シリカゲルカラムクロマト, ヘキサン溶出部を硝酸銀含浸シリカゲルカラムクロマトにより分離した成分を GLC 分取して単離した。その他の標品は, 市販品を GLC 分取により単離したものをを用いた。

3. 機器分析 ガスクロマトグラフィーは, 分析用として, 島津 GC-5 APTF 型, 分取用として, Varian

Aerograph 2700 型を用いた。使用したカラムは, 分析用として, PEG-20 M (10%), Silicon SE-30 (10%), 3 mm $\times$ 2 m, ガラス製, 分取用として, PEG 20 M (20%) 6 mm $\times$ 2 m, アルミ製でカラム温度は, 90~230°C, キャリヤーガスとしてヘリウムを用いた。紫外線吸収スペクトルの測定は, 日立分光光度計 139 型 (溶媒: エタノール) を用いた。赤外線吸収スペクトルの測定は, 島津 IR-400 型 (食塩セル, および臭化カリ錠剤) によった。核磁気共鳴スペクトルの測定には, Varian EM-390 (90 MHz), および日本電子 JNM-MH 100 型 (100 MHz) を使用し, 溶媒は四塩化炭素, 内部標準物質としてテトラメチルシランを用いた。表示は δ 値 (ppm) で記し, s は一重線, d は二重線, t は三重線, m は多重線の略記である。質量スペクトルは, 日立 RMU-6 MG 形 GC-MS を使用し, イオン化電圧は, 20 eV と 70 eV で測定した。

結果と考察

1. 精油の性状

熊野産精油 A も, 枚方産精油 B もともに, 紫色を帯びた褐色を呈し, Ehrlich 反応は陽性を示し, 枚方産精油 B-III は著しく粘調な精油であった。各試料の熟度, 精油の定数については, Table I に, また, 果肉部と種子部の精油の GLC を Fig. 1 に示した。

2. 果肉部精油成分の検索

2-1. 炭化水素部: モノテルペン炭化水素として, MS スペクトルおよび t_R が標品および文献値⁽⁵⁾と一致したことにより, ピーク (1) α -pinene, (2) camphene, (3) β -pinene, (4) myrcene, (5) limonene, (6) *cis*- β -ocimene, (7) γ -terpinene, (8) *p*-cymene, (9)

Table I. Properties of the Essential Oil from *Lindera strychnifolia* (Sieb. et Zucc.) F. Vill. FRUIT

Sample	A ^a		B ^a		B (Whole fruit)		
	Meso-carp	Seed	Meso-carp	Seed	B _I	B _{II}	B _{III}
Date of collecting	Oct. 25, 1975		Oct. 23, 1977		Oct. 23, 1977	Sep. 25, 1977	Aug. 27, 1977
The stage of maturation	rind: purple mature		purple mature		purple mature	lightgreen immature	lightgreen immature
Diameter of fruit (mm)	9 $\times$ 7		9 $\times$ 7		9 $\times$ 7	9 $\times$ 6	8 $\times$ 5
n_D^{25}	1.4960	1.5058	1.4938	1.5235	1.5228	1.5178	1.5100 ^b
d_4^{25}	0.9374	1.0360	—	1.0470	1.0354	1.0288	1.0149 ^b
$[\alpha]_D^{25}(^\circ)$	0	0	0	0	0	0	0

^a Sample A was collected in Kumano (Mie prefecture), and Sample B was collected in Hirakata (Osaka prefecture).

^b Measured at 40°C.

Fig. 1. Gas Chromatogram of the Essential Oil from *Lindera strychnifolia* (Sieb. et Zucc.) F. Vill. FRUIT (Sample A). PEG-20 M 10%, 3 mm×2 m, 90~230°C (8°C/min).

terpinolene を確認した。セスキテルペン炭化水素として、ピーク (17) の α -selinene は、IR $\nu_{\max}^{\text{NaCl}}$ cm^{-1} : 3080 ($\text{CH}_2=\text{C}$), 1640, 880 ($\text{CH}_2=\text{C}$). NMR $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CCl}_4}$: 0.78 (3H, s, $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}$), 1.62 (3H, broad s, $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}=\text{CH}$), 1.70 (3H, s, $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}=\text{CH}_2$), 4.64 (2H, s, $\text{CH}_2=\text{C}$), 5.24 (1H, m, $\text{HC}=\text{C}$). MS m/e : 204 (M^+ , 54%), 189 (100), 161 (36), 147 (33), 133 (49), 107 (44), 105 (42), 93 (56), 81 (43), 79 (33). これらの測定値は、文献値⁽⁶⁾と一致した。ピーク (18) の β -selinene は、IR $\nu_{\max}^{\text{NaCl}}$ cm^{-1} : 3080 ($\text{CH}_2=\text{C}$), 1640, 880 ($\text{CH}_2=\text{C}$). NMR $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CCl}_4}$: 0.70 (3H, s, $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}$), 1.70 (3H, s, $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}=\text{C}$), 4.38 (1H, broad s, $\text{H}-\text{C}=\text{C}$), 4.65 (3H, broad s, $\text{H}-\text{C}=\text{C}$, $\text{CH}_2=\text{C}$). MS m/e : 204 (M^+ , 100%), 189 (58), 161 (70), 147 (37), 134 (38), 121 (50), 107 (53), 93 (40), 81 (34). これらの測定値は、celery seed より単離した標品の測定値および文献値⁽⁶⁾と一致した。ピーク (14) の caryophyllene は、IR, MS スペクトルが既報の測定値⁽⁷⁾と一致した。また、ピーク (19) の δ -cadinene, γ -cadinene は、IR, MS スペクトルが、citronella oil より単離した標品の測定値および文献値^(8,9)と一致した。その他 MS スペクトル

が文献値⁽⁹⁻¹²⁾と一致したことにより、ピーク (10) δ -elemene, (11) α -copaene, (12) α -gurjunene, (14) β -elemene, (16) α -bisabolene, (17) β -ylangene, (21) α -cadinene などを確認した。

2-2. 含酸素化合物部: シリカゲルカラムクロマトのメタノール溶出部を再カラムクロマト後、GLC 分取により単離した。ピーク (13) の fenchyl alcohol は、IR $\nu_{\max}^{\text{NaCl}}$ cm^{-1} : 3400 (OH), 1380, 1360, 1105, 1080, 1005. MS m/e : 154 (M^+), 139 (M^+-CH_3 , 15%), 136 ($\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$, 13), 121 (14), 111 (23), 107 (20), 81 (100), 80 (72), 72 (22). これらの測定値は、標品の測定値および文献値^(12,13)と一致した。その他、 t_R および MS スペクトルが、標品と文献値^(7,14,15)と一致したことにより、ピーク (6) 1,8-cineol, (14) terpinene-4-ol, および bornyl acetate, (17) borneol, (26)

elemol, (29) α -cadinol を確認した。なお (22), (27), (34), (35) および (36) の成分は、種子油に多く含有されているので次項の種子部精油において検索した。

3. 種子部精油成分の検索

3-1. 炭化水素部: シリカゲルカラムクロマトのヘキサン溶出部を GLC 分取して単離した。ピーク (19) の β -elemene は、IR $\nu_{\max}^{\text{NaCl}}$ cm^{-1} : 3085, ($\text{CH}_2=\text{C}$), 1640, 905, 880 ($\text{CH}_2=\text{C}$). NMR $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CCl}_4}$: 0.98 (3H, s, $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}$), 1.68, 1.70 (3H each, each d, $J=1.5\text{ Hz}$ $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}=\text{C}$, $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}=\text{C}$), 4.55~4.94 (6H, m, $\text{CH}_2=\text{C}$, $\text{CH}_2=\text{C}$, $\text{CH}_2=\text{C}$), 5.75 (1H, two d, $\text{HC}=\text{CH}_2$, $J=10.0\text{ Hz}$, $J=17.5\text{ Hz}$). MS m/e : 204 (M^+), 161 (47%), 147 (43), 121 (55), 107 (62), 93 (85), 81 (100), 68 (75). これらの測定値は、文献値⁽¹²⁾に一致した。その他、MS スペクトルが文献値^(5,6,9,10)と一致したことにより、ピーク (5) limonene, (6) *cis*- β -ocimene, (11) α -copaene, (18) β -selinene を確認した。

3-2. 含酸素化合物部: シリカゲルカラムクロマトで、ヘキサン: エーテル (9:1) その溶出部をさらに、アルミナカラムクロマトを行って、ヘキサン: エーテル (10:1) 溶出部を GLC 分取によって、ピーク (22) と (27) を単離した。(22) の isofuranogermacrene につ

いては, IR $\nu_{\max}^{\text{NaCl}}$ cm^{-1} : 3070 ($\text{CH}_2=\text{C}$), 1640, 996, 910, 892 ($\text{CH}_2=\text{C}$), 1560, 740, 730 (furan ring). NMR $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CCl}_4}$: 1.06 (3 H, s, CH_3-C), 1.72 (3 H, s, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$), 1.90 (3 H, s, CH_3 on furan ring), 4.70~5.20 (4 H, three m, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $>\text{C}=\text{CH}_2$), 5.84 (1 H, two d- $\text{CH}=\text{CH}_2$, $J=11.0$ Hz, $J=18.0$ Hz), 6.95 (1 H, broad s, proton on furan ring). MS m/e : 216 (M^+ , 15%), 201 (21), 148 (61), 108 (100), 134 (16). Ehrich 反応は陽性で濃い赤紫色を呈した。これら IR, NMR の測定値は文献値⁽¹⁶⁾と一致した。ピーク (27) の lindestrene については, UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ nm(e): 218 (8000) に furan の吸収が認められ, IR $\nu_{\max}^{\text{NaCl}}$ cm^{-1} : 3080 ($\text{CH}_2=\text{C}$), 1650, 885 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$), 1560, 740, 720 (furan ring), 1120, 1080.

NMR $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CCl}_4}$: 0.80 (3 H, s, CH_3-C), 1.92 (3 H, s, CH_3 on furan ring), 4.80, 4.95 (2 H, each s, $\text{CH}_2=\text{C}$), 5.52 (2 H, s, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})$), 6.96 (1 H, broad s, proton on furan ring). MS m/e : 214 (M^+ , 45%), 109 (100), 108 (50), 106 (54), 96 (104), 91 (33). Ehrich 反応は陽性を示し, これら UV, IR, NMR の測定値は, 文献値⁽¹⁷⁾と一致した。ピーク (34) の lindenyl acetate については, シリカゲルカラムクロマト, ヘキサン: エーテル (9:1) 溶出部をアルミナカラムクロマトにかけヘキサン: エーテル (8:2) の溶出部より GLC 分取によって単離した。IR $\nu_{\max}^{\text{NaCl}}$ cm^{-1} : 3075 ($\text{CH}_2=\text{C}$), 1660, 890 ($\text{CH}_2=\text{C}$), 1740 ($-\text{COO}-$), 1240 ($\text{CH}_3\text{COO}-$), 1560, 780, 750 (furan ring). NMR $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CCl}_4}$: 0.72 (3 H, s, CH_3-C), 1.44 (1 H, m, $\text{HC}-$), 1.80 (3 H, s, CH_3CO_2-), 2.02 (3 H, s, CH_3 on furan ring), 4.78, 5.00 (1 H each, each m, $\text{CH}_2=\text{C}$), 5.83 (1 H two t, $-\text{HC}-\text{OCOCH}_3$, $J=10$ Hz, $J=2.0$ Hz), 6.96 (1 H, broad s, proton on furan ring).

MS m/e : 272 (M^+), 212 (100%), 197 (76), 169 (35), 155 (26), 107 (26), 43 (35). Ehrich 反応は陽性でこれらの測定値は文献値⁽¹⁸⁾と一致した。ピーク (35) の lindenol は, シリカゲルカラムクロマトのヘキサン: エーテル (1:1) 溶出成分を GLC 分取により単離した。エーテル, ペンタンの混合溶媒で再結晶すると, 融点 144°C (未補正) を示した。

IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3300 (OH), 1660, 990, 880 ($\text{CH}_2=\text{C}$), 1560, 780, 740, 730 (furan ring).

NMR $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CCl}_4}$: 0.61 (3 H, s, CH_3-C), 1.44 (1 H, m, $\text{HC}-$), 2.00 (3 H, s, CH_3 on furan ring), 4.34 (1 H, two t, $-\text{HC}-\text{OH}$, $J=10$ Hz, $J=2.0$ Hz), 5.02, 5.18 (1 H each, each m, $\text{CH}_2=\text{C}$), 6.92 (1 H, broad s, proton on furan ring). MS m/e : 230 (M^+ , 32%), 187 (23), 124 (87), 107 (100), 91 (23). Ehrich 反応は陽性を示し, また標品の lindenol と混融しても融点降下を示さず, IR, NMR の測定値は, 文献値⁽¹⁹⁾と一致した。ピーク (36) の isolinderalactone は, MS m/e : 244 (M^+ , 69%), 229 (13), 161 (25), 148 (88), 124 (31), 121 (44), 108 (31), 93 (100), 89 (31), 73 (38), 45 (38) を示し, isolinderalactone の標品の MS スペクトルと一致した。なおピーク (33) の化合物は, シリカゲルカラムクロマトで lindenol と同一のフラクションに溶出してくる成分で, lindenyl acetate を水蒸気蒸留することによっても生成することを確認したが, その構造は現在検索中である。その他に, t_R および MS スペクトルより, 果実部精油中に確認された成分は, ピーク (6) 1,8-cineol, (14) bornyl acetate, (17) borneol, (29) α -cadinol である。

4. 採集地, 部位別の精油成分

各部位の精油の特徴は, Table II に見られるように, 果実部では, モノ, セスキテルペン炭化水素が主成分でとりわけ, α -pinene, β -selinene, δ -cadinene, γ -cadinene が多いのにくらべて, 種子部では, フランセスキテルペンが主成分で, なかでも lindenyl acetate, lindestrene が多く存在していた。また, 採集地を異にする熊野産と枚方産(精油成分含量のうち, 枚方産のものには, *印をつけてある)とを比較すると果実部では, α -pinene が 16.5% (*2.2) と 10 倍近く熊野産が多いが, β -selinene では 18.5% (*54.1) と枚方産が多く, またフランセスキテルペンでは, 枚方産は痕跡であった。種子部では, いずれもフランセスキテルペンが主成分で, lindestrene は 31.9% (*36.1) とわずかに枚方産が多く, lindenyl acetate は 32.8% (*19.3) で熊野産が多かった。収油率では, 果実部 0.26% (*0.17), 種子部 6.0% (*2.7) といずれも熊野産の方が高く, 種子部は果実部の 22 倍 (*16) あまりもの高い収油率を示した。

これらは同じ *lindera* 属アオモジ果実における精油⁽¹⁹⁾ (果実部 10.36% → 種子部 0.66%) と対照的であった。さらに, 同じ産地枚方での採集時期を 8 月, 9

Table II. Composition of the Essential Oil from *Lindera strychnifolia* (Sieb. et Zucc.) F. Vill. FRUIT

Peak No.	Components	Sample A Oct. 25, 1975		Sample B Oct. 23, 1977		Sample B (Whole fruit)			Method of identification
		Meso-carp (%)	Seed (%)	Meso-carp (%)	Seed (%)	B _I Oct. 23, '77 (%)	B _{II} Sep. 25, '77 (%)	B _{III} Aug. 27, '77 (%)	
1	α -Pinene	16.5 ^a	0.2 ^a	2.2 ^a	—	0.7 ^a	0.8 ^a	0.8 ^a	t_R , MS ⁽⁵⁾
2	Camphene	3.5	—	1.0	—	0.1	0.2	0.3	t_R , MS ⁽⁵⁾
3	β -Pinene	7.5	—	1.1	—	0.2	0.7	0.4	t_R , MS ⁽⁵⁾
4	Myrcene	1.2	0.6	0.3	0.6 ^a	tr	0.2	0.1	t_R , MS ⁽⁵⁾
5	Limonene	2.9	0.2	0.2	0.3	0.2	0.4	0.5	t_R , MS ⁽⁵⁾
6	<i>cis</i> - β -Ocimene 1,8-Cineol	1.8	3.8	1.7	2.1	0.6	1.1	0.7	t_R , MS ^(5,14)
7	γ -Terpinene	0.3	—	0.2	—	—	—	—	t_R , MS ⁽⁵⁾
8	<i>p</i> -Cymene	0.3	—	0.6	—	—	—	—	t_R , MS ⁽⁵⁾
9	Terpinolene	0.2	—	—	—	—	—	—	t_R , MS ⁽⁵⁾
10	δ -Elemene	0.3	—	—	—	—	—	—	MS ⁽¹⁰⁾
11	α -Copaene	2.0	tr	tr	tr	—	—	—	MS ^(9,10)
12	α -Gurjunene	0.5	—	0.5	0.6	0.4	0.2	0.2	MS ⁽¹⁰⁾
13	Fenchyl alcohol	0.8	—	0.1	—	—	—	—	t_R , IR ⁽¹²⁾ , MS ⁽¹³⁾
14	β -Elemene	5.1	3.9	5.3	3.7	2.7	3.4	3.4	IR, MS, NMR ⁽¹²⁾
	Bornyl acetate								t_R , MS ⁽⁷⁾
	Terpinene-4-ol								t_R , MS ⁽⁷⁾
	Caryophyllene								IR, MS ⁽⁷⁾
15	M ⁺ 204	0.4	—	0.5	—	—	—	—	—
16	α -Bisabolene	0.7	—	—	—	—	—	—	MS ⁽¹⁰⁾
17	Borneol	9.4	1.0	9.9	2.1	2.4	3.3	3.7	t_R , MS ⁽¹³⁾
	α -Selinene								IR, MS, NMR ⁽⁶⁾
	β -Ylangene								MS ⁽⁹⁾
18	β -Selinene	18.5	1.8	54.1	5.5	14.0	12.2	12.3	IR, MS, NMR ⁽⁶⁾
19	δ -Cadinene	11.2	0.5	4.1	2.2	1.0	1.4	1.4	IR ⁽⁸⁾ , MS ⁽⁹⁾
	γ -Cadinene								IR, MS ⁽¹⁵⁾
20	M ⁺ 204	2.5	0.2	1.7	—	—	—	—	—
21	α -Cadinene	1.6	—	0.3	1.3	1.3	1.5	1.4	MS ⁽¹¹⁾
22	Isofuranogermacrene	0.3	4.9	tr	5.0	3.2	3.3	2.6	IR, NMR ⁽¹⁶⁾ , MS
23	Unknown	0.4	—	0.9	—	—	—	—	—
24	Unknown	0.3	—	0.3	—	—	—	—	—
25	M ⁺ 222	0.4	—	—	—	—	—	—	—
26	Elemol	0.9	—	1.4	—	—	—	—	MS ^(7,15)
27	Lindestrene	2.2	31.9	1.0	36.1	30.2	25.3	27.7	UV, IR, NMR ⁽¹⁷⁾ , MS
28	M ⁺ 222	1.6	2.2	3.1	2.4	2.4	2.5	2.4	—
29	α -Cadinol	1.0	1.8	6.7	1.4	1.0	2.2	1.7	MS ⁽¹⁵⁾
30	M ⁺ 222	0.9	—	1.9	0.8	1.1	1.5	1.7	—
31	Unknown	0.6	0.8	0.9	2.0	1.4	1.3	1.4	—
32	Unknown	0.3	0.4	—	—	—	—	—	—
33	Unknown	0.2	7.3	—	7.5	11.6	11.7	8.6	—
34	Lindenyl acetate	3.4	32.8	tr	19.3	17.5	18.7	19.9	IR, NMR ⁽¹⁸⁾ , MS
35	Lindenol	0.3	5.2	tr	6.5	7.0	6.9	7.5	R, NMR ⁽¹⁸⁾ , MS
36	Isolinderalacton	tr	0.5	tr	0.6	1.0	1.2	1.3	MS

^a Counted by digital integrator.

月, 10月と果実の熟度(成育状態)による成分間の比較では, 大差は認められなかったが, 収油率は熟度の進行にしたがって減少傾向 {8月(2.02%)→9月(1.86%)→10月(1.27%)}を示した。

要 約

テンダイウヤク果実の精油成分を明らかにするために, 三重県熊野市有馬町と大阪府枚方市長尾で採集した果実, また, 果実を果肉部と種子部とに分離して, おのおのを水蒸気蒸留して得た精油をカラムクロマト, GLC分取などにより単離を行って, GLCおよびIR, UV, MS, NMR スペクトルを用いて検索を行った。その結果は, Table I, IIに示した。果肉部の精油は, モノ, セスキテルペン炭化水素が主成分であるのに対して, 種子部は, フランセスキテルペンが主成分であった。熊野産と枚方産の精油成分では, α -pinene, β -selinene, lindestrene, lindenyl acetateなどの量的な差が認められた。枚方産について, 果実の時期別(成熟状態にしたがって)に採集すると, 成分組成はほとんど変動は見られなかったが, 熟度が進むにしたがって収油率の減少傾向が見られた。

終りに, 本研究にあたり, 試料採集にご協力をいただいた三重県木本高校岩中信市教諭, 北野昭成教諭, lindenol の標品および lindenol, lindenyl acetate, lindestrene, isofuranogermacrene, isolinderalactone のMSスペクトルデータをいただいた塩野義製薬研究所堀部 功博士, α -cadinene のMSスペクトルデータをいただいた食品化学研究所吉原和雄氏, また, 発表を許可された長岡香料株式会社に感謝いたします。

(1) 武田健一: 日化, **91**, 675 (1970).

(2) 富田真雄, 沢田徳之助, 小塚睦夫, 浜野大助,

吉村克己: 薬誌, **89**, 737 (1969).

- (3) O. Motl and V. Lukes: *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **27**, 987 (1962).
- (4) 古川 靖, 仁井皓迪, 岩切三雄, 久保田尚志: 油化学, **25**, 534 (1976).
- (5) R. Ryhage and E. von Sydow: *Acta Chem. Scand.*, **17**, 2026 (1963).
- (6) B. Maurer and A. Griener: *Helv. Chim. Acta*, **60**, 2177 (1977).
- (7) 仁井皓迪, 古川 靖, 岩切三雄: 農化, **49**, 245 (1975).
- (8) J. Pliva, V. Herout, B. Schneider and F. Šorm: *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **18**, 500 (1953).
- (9) P. Schreier, F. Drawert and A. Junker: *J. Agric. Food Chem.*, **24**, 331 (1976).
- (10) E. Stenhagen, S. Abrahamsson and F. McLafferty: "Registry of Mass Spectral Data," Vol. 2, John Wiley and Sons, New York, N. Y., 1974.
- (11) 納谷洋子, 小竹無二雄: 日化, **91**, 275 (1970).
- (12) 日本香料協会編: "Spectral Atlas of Terpenes and the Related Compounds," 広川書店, 1973, p. 66, 83.
- (13) E. von Sydow: *Acta Chem. Scand.*, **17**, 2504 (1963).
- (14) R. Teranishi, R. E. Lundin, W. H. McFadden, T. R. Mon, T. H. Schultz, K. L. Stevens and J. Wasserman: *J. Agric. Food Chem.*, **14**, 447 (1966).
- (15) H. Nii, M. Iwakiri and T. Kubota: *Agric. Biol. Chem.*, **42**, 1601 (1978).
- (16) H. Ishii, T. Tozyo, M. Nakamura and K. Takeda: *Tetrahedron*, **24**, 625 (1968).
- (17) K. Takeda, H. Minato, M. Ishikura and M. Miyawaki: *ibid.*, **20**, 2655 (1964).
- (18) K. Takeda, M. Ikuta and M. Miyawaki: *ibid.*, **20**, 2991 (1964).
- (19) 仁井皓迪, 古川 靖, 岩切三雄, 久保田尚志: 農化, **51**, 457 (1977).