報 文

[*Nippon Nôgeikagaku Kaishi* Vol. 55, No. 12, pp. 1179~1186, 1981]

タブノキ果実の精油成分について (その 2)[†]

仁井皓迪, 古川 靖, 岩切三雄, 久保田尚志*

(長岡香料研究所, *近畿大学医学部)

昭和 56 年 6 月 1 日 受 理

Constituents of Essential Oil from *Machilus thunbergii* Sieb. et Zucc. Fruit (Part II)

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

Research Laboratory, Nagaoka Perfumery Co., 6-1,
3-Chome, Hiranomachi, Higashi-ku, Osaka 541

*Faculty of Medicine, Kinki University, 380,
Nishiyama, Sayama-cho, Osaka 584

A previous paper reported on constituents of the essential oil (I) from fruits of *M. thunbergii* Sieb. et Zucc. (Japanese name "Tabunoki") grown in Ibaraki-city (Osaka prefecture). This paper reports on constituents of the essential oil (II) from fruits of Tabunoki grown in Yawata-city (Kyoto prefecture). Oil (I) has a characteristic ocimene-like odor, while oil (II) has a camphor-like odor. The constituents of these two essential oils from the mesocarps, seeds and leaves were investigated by chromatographical and spectral methods. A total of 85 compounds were identified, and among them 17 compounds could not be found in (I). The major components in mesocarp oil were α -pinene (29.0%), camphene (14.0%), limonene (9.0%), 1,8-cineol (7.5%) and bornyl acetate (7.7%). *trans*- β -Ocimene, the principal component in (I), was very little in this oil. Further, the seed oil contained β -bisabolene (11.2%), α -curcumene (12.4%), hexadecanal (16.3%) and a small amount of caryophyllene which was the major component in (I). The leaf oil contained α -pinene (10.8%), caryophyllene (9.0%) and β -bisabolene (25.0%).

(Received June 1, 1981)

緒 言

著者らはこれまでにクスノキ科果実の精油成分⁽¹⁻⁵⁾の検索を行ってきたところ、生殖器官である果実の精油成分は代謝過程を異にするためか、葉部の精油成分とは種類も異なっており、含有成分のパターンがその種の特徴を示しているように見える。

ところが、今回、京都府八幡市石清水で採集したタブノキ果実の香気は、さきの茨木市産タブノキ果実⁽⁴⁾と著

しく異なっていたので、両者の化学成分系がどのように異なるかを調べ、種の特異性との関係を求める目的で本研究を行った。この結果、両者の化学成分にかなりの違いが見られたのでここに報告する。

実 験 方 法

1. 精油の性状 タブノキにおいて開花から果実の形成、さらに落果に至る過程は2カ月~2.5カ月あまりで、他のクスノキ科の植物に比較して、きわめて短期間である。タブノキ果実の生育の様子は一般に下記に示すような経過をたどると思われる。

[†] 文献(4)を“タブノキ果実の精油成分について”(その1)とする。

(1) 種子は未形成で種子内部はゼリー状態で、果皮は緑色である。

(2) 種子の形成が行われ、種子内部は乳白色に固化し、果皮は緑色である。

(3) 種子は硬く黄白色を帯び、果皮は黒紫色に変化し果肉が軟化する(完熟期)。

試料に用いた果実および葉部は、1977年および1980年の7月、8月に京都府八幡市石清水八幡宮境内で採集したもので、果実の生育状態は上記の(2)、(3)に相当するものである。

果肉部精油[I]: 1977年8月5日に採集した完熟果実2500gを果肉部1170gおよび種子部1330gに分けて、果肉部をそのまま水蒸気蒸留して果肉部精油4.768gを得た。

種子部精油[II]: [I]と同日に採集した種子から、前報⁽⁴⁾と同様に処理して種子部精油0.450gを得た。

葉部精油[III]: [I]と同日に採集した葉部350gを水蒸気蒸留して葉部精油0.087gを得た。

全果精油[IV~VI]: 時期別に採集した果実を前報⁽⁴⁾と同様に処理して得た精油である。

2. 各精油の分離と検索方法 1) 果肉部精油の分離: 果肉部精油4.000gを内径2.8cm、長さ45cmのシリカゲルカラム(70~325 mesh, Merck)を用いて、ヘキサン溶出部2.520gおよび酢酸エチル溶出部1.450gを得た。ヘキサン溶出部は、さらに硝酸銀含浸シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行って分離を行った。これら分画を行った区画は必要に応じてGLC分取を行った。

2) 種子部精油の分離: 種子部精油0.400gを内径1.8cm、長さ30cmのシリカゲルカラムを用いて、ヘキサン、ヘキサン: エーテル(9:1, 1:1)、および酢酸エチルによって溶出させてそれぞれ0.118g, 0.170g, 0.058gおよび0.043gを得た。

3) 各精油成分の検索: 以上のようにして分離した成分は必要に応じてGLC分取し、GC-MS, IRおよびNMRによって得られたデータ、さらにGLCの保持時間(t_R)の比較によって同定を行った。また、葉部精油はそのままGC-MSおよび t_R の比較により同定を行った。

3. 標準試料 Camphene hydrateは, Aschan⁽⁶⁾の方法にしたがって合成した。すなわち, Smith⁽⁷⁾の方法を参照して, *dl*-borneolを原料とし bornyl chloride

を合成し、得られた bornyl chloride 50g に 4% 水酸化カリウム水溶液を 150g 加えて、50°C で 14 時間加熱しながらかきまぜた。生成物はエーテルで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥してからエーテルを留去して、bp 160~190°C/300 mmHg の留分を集めた。粗製品の収量は 25g であった。この粗製品をシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行ってエーテルで溶出する区画を集め、さらに GLC 分取によって camphene hydrate を単離した。mp 137~139°C, $[\alpha]_D^{20}$ 0°。hexadecanal を合成するために、乾燥エーテル中金属マグネシウム 2.4g (0.1mol) と 1-bromopentadecane 27.7g (0.1mol) とから Grignard 試薬を合成し、それに ethyl orthoformate 22.2g (0.15mol) を反応させた。得られた hexadecanal diethyl acetal 16.5g を蒸留することなく、10% 硫酸水溶液で分解を行った。窒素気流中で放冷し、イソプロピルエーテルで抽出してから、水洗、中和した後、乾燥してから蒸留し hexadecanal (bp 113~115°C/3 mmHg) の留分 8.5g (収率 27.1%) を得た。2,4-DNP (2,4-dinitrophenyl hydrazone の略記): mp 106.0~107.0°C (黄色の綿状の結晶)。同様の方法で tridecanal (収率 37.9%, 2,4-DNP: mp 106.5~107.5°C), pentadecanal (収率 50.4%, 2,4-DNP: mp 106.5~107.5°C) を合成した。

その他の標品は市販品を GLC 分取によって単離したものをを用いた。

4. 機器分析 ガスクロマトグラフィーおよび赤外線吸収スペクトルの測定には前報⁽⁴⁾と同機種を用いた。

核磁気共鳴スペクトルの測定は、プロトン用としては日立 R-24 B (60 MHz) を用い、C-13 用としては日本電子 JNM-FX 100 FT を用い、それぞれの溶媒は重クロホルム、内部標準物質としてテトラメチルシランを用いた。質量スペクトルの測定は、日立 M-80 形 GC-MS (カラム: Thermon 600 T SCOT, 40m×0.3mm) を使用し、加速電圧は 3.0kV で、イオン化電圧は EI 用としては 20eV, CI 用としては 70eV で測定した。CI の反応ガスとしてイソブタンを用いた。

実験結果

1. 精油の性状

精油はすべて淡黄色を呈していた。果実中精油は果肉部 0.41%, 種子部 0.06% で果肉部に集中していて、前報⁽⁴⁾の茨木市産と同傾向にあった。果肉部精油の香気は

Table I. Properties of the Essential Oil from *Machilus thunbergii* Sieb. et Zucc. Grown in Yawata-city (Kyoto Prefecture)

Sample	Whole fruit				Leaf		Seed		Mesocarp	
	IV		V		III		II		I	
Date of collecting	Jul. 24, 77		Jul. 24, 77		Aug. 5, 77		Aug. 5, 77		Aug. 5, 77	
Stage of growing	rind : green seed : solid white immature		purple solid yellowish white mature		purple solid yellowish white mature		purple solid yellowish white mature		purple solid yellowish white mature	
	6~8×10~11		6~8×10~11		9~10×10~11		7~9×10~11		7~9×10~11	
Diameter of fruit (mm)	150		300		300		300		300	
Fresh material (g)	0.379		0.990		1.312		1.200		1.200	
Yield of oil (g)	0.25		0.33		0.44		0.40		0.40	
(%)	1.4726		1.4730		1.4708		1.4720		1.4720	
n_D^{25}	0.9344		0.9211		0.8929		0.9037		0.9037	
d_4^{25}	—		—19.6		—14.9		—15.0		—15.0	
$[\alpha]_D^{25}$ (°)	—		—		—		—		—	

camphor 的な清涼感を有しており、茨木市産に認められた ocimene 的な香気は認められなかった。各試料の性状については Table I に、果肉部および種子部の精油の GLC を茨木市産と比較して Fig. 1 にそれぞれ示した。

2. 精油成分

各精油より見出された成分については、Table II に示した。これらについては「考察」の項で説明するが、とくに確認を行った 2, 3 の成分について以下に記述しておく。

Camphene hydrate : 果肉部精油シリカゲルカラムクロマトグラフィーの酢酸エチル溶出部を再度カラムクロマトグラフィー（シリカゲルカラム 2.8 cm×45 cm）を行ってヘキサン：エーテル（8：2）に溶出した区分を、PEG-20 M および Silicon SE-30 を充填したカラムを用いて GLC 分取によって単離を行った。

IR_{max}^{KBr} cm⁻¹ : 3430(OH), 1460, 1375(CH_3 C), 1290, 1110, 1070, 1035, 920, 885 などの吸収が見られ、¹H NMR $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CDCl}_3}$: 0.95(6H, d, CH_3 C, $J=6.0$ Hz), 1.15(3H, s, CH_3 C-OH), 1.40(6H, (CH₂)₃) などのシグナルが示され、¹³C NMR $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CDCl}_3}$: 80.378(s, C₃), 51.508(d, C₄), 49.582(d, C₁), 43.880(s, C₂), 34.354(t, C₇), 24.950(q, C₁₀), 23.756(t, C₅), 23.658(q, C₆), 23.585(t, C₈), 21.636(q, C₉) などのシグナルが見られた。MS m/z : 154(M⁺, 6%), 136(10%), 111(30%), 96(40%), 86(45%), 71(100%), 69(43%), 55(20%), 43(62%) などのフラグメントが見られた。mp 150~151°C (未補正), $[\alpha]_D^{25} +11.5^\circ$ 。これらの分析データから camphene hydrate を推定して、標品の機器分析データと比較したところ全く一致した。なお本化合物は、天然物として今回初めて確認されたものである。

Hexadecanal : 種子部精油のシリカゲルカラムクロマトグラフィーでヘキサン：エーテル（9：1）に溶出した区分を、PEG-20 M を充填したカラムを用いて GLC 分取して単離した。

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{NaCl}}$: 2925, 2850, 2710, 1725(CHO), 1460, 1380, 720 などの吸収が見られ、¹H NMR $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CDCl}_3}$: 0.85(3H, t, CH_3 ·CH₂…), 1.25(26H, broads, ((CH₂)₁₃), 2.40(2H, m, CH₂·CHO), 9.70(1H, s, CHO) などのシグナルが見られ、MS(EI) m/z 222(M⁺-H₂O, 1%), 196(M⁺-CH₂=CH-OH, 2%), 194(M⁺-H₂O, -CH₂=

Fig. 1. Gas Chromatogram of the Essential Oil from *Machilus thunbergii* Sieb. et Zucc. Seed oil I, grown in Ibaraki-city; Seed oil II, grown in Yawata-city. Mesocarp oil I, grown in Ibaraki-city; Mesocarp oil II, grown in Yawata-city. Peak No. 5, δ -3-carene; No. 10, β -phellandrene; No. 15, unknown; No. 21, α -cubebene; No. 25', linalyl acetate; No. 28', α -trans- β -bergamotene; No. 44', α -selinene; No. 48, γ -cadinene; No. 50, nerol; No. 51, calamene; No. 77, δ -cadinol; No. 78, unknown; No. 85', unknown; No. 89, unknown. These components were found in the oil grown in Ibaraki-city. Thermon 600 T, SCOT glass capillary column 0.3 mm $\times$ 40 m, 70~200 ($^{\circ}$ C/min).

CH₂, 2%), 96(50%), 82(93%), 68(60%), 57(100%), 43(58%) などのフラグメントが見られ, CI-MS m/z M+1 241 が認められ, 2,4-DNP (黄色綿状の結晶, mp 106.0~107.0 $^{\circ}$ C). これらの分析データから hexadecanal を推定して, 標品の機器分析データと比較した

ところ全く一致した。

その他脂肪族アルデヒド (C₉, C₁₂₋₁₅, C_{17,18}): hexadecanal と同一区分に溶出したもので, MS スペクトル (CI, EI) および t_R が標品と一致したことから, ピーク No. 19 の nonanal, ピーク No. 43 の dodecanal, ピーク

Table II. Composition of the Essential Oil from *Machilus thunbergii* Sieb. et Zucc.
Fruit and Leaf Grown in Yawata-City (Kyoto Prefecture)

Peak No.	Components	I	II	III	IV	V	VI	VII	Method of identification	
		Mesocarp	Seed	Leaf		Whole fruit				
1	α -Thujene	0.3 ^a	—	tr ^a	tr ^a	0.1 ^a	0.3 ^a	0.1 ^a	t_R	MS ⁽⁴⁾
2	α -Pinene	29.0	—	10.8	6.8	11.3	29.3	22.8	t_R	MS ⁽⁴⁾
3	α -Fenchene	1.7	—	0.6	0.3	0.4	1.7	0.5	t_R	MS ⁽⁴⁾
4	Camphene	14.0	—	5.2	3.2	5.6	14.0	10.9	t_R	MS ⁽⁴⁾
5	β -Pinene	1.7	—	0.7	0.9	2.3	1.9	0.9	t_R	MS ⁽⁴⁾
6	Myrcene	3.3	—	0.8	1.6	2.0	3.4	3.5	t_R	MS ⁽⁴⁾
7	α -Phellandrene	tr	—	—	tr	tr	tr	tr	t_R	MS ⁽⁴⁾
8	α -Terpinene	0.3	—	—	tr	tr	0.3	0.2	t_R	MS ⁽⁴⁾
9	Limonene	9.0	0.2 ^a	2.8	5.6	6.1	9.4	7.2	t_R	MS ⁽⁴⁾
10	1,8-Cineole	7.5	0.3	3.5	10.6	12.1	7.7	6.0	t_R	MS ⁽⁴⁾
11	<i>cis</i> - β -Ocimene	tr	—	—	tr	tr	tr	tr	t_R	MS ⁽⁴⁾
12	<i>trans</i> - β -Ocimene	0.6	—	tr	0.2	0.2	0.5	0.5	t_R	MS ⁽⁴⁾
13	<i>p</i> -Cymene	0.3	—	0.1	0.4	0.4	0.4	0.1	t_R	MS ⁽⁴⁾
14	Terpinolene	2.1	—	0.7	1.1	1.0	2.0	1.7	t_R	MS ⁽⁴⁾
15	Alloocimene ^b	tr	—	—	0.1	0.1	—	—	t_R	MS ⁽⁴⁾
16	Hexylalcohol	—	—	0.3	—	—	—	—	t_R	MS ^c
17	<i>cis</i> -3-Hexenol	—	—	0.3	—	—	—	—	t_R	MS ⁽⁴⁾
18	Unknown	tr	—	—	—	—	—	—		
19	Nonanal	—	0.4	0.4	—	—	—	—	t_R	MS ^c
20	Unknown	tr	0.4	—	—	—	—	—		
21	Pentadecane	—	1.8	—	—	—	—	—		MS
22	δ -Elemene	0.1	—	tr	0.7	0.2	0.1	0.1	t_R	MS ⁽⁴⁾
23	α -Copaene	tr	0.3	tr	tr	—	—	—		MS ⁽⁴⁾
24	Linalool	0.2	—	0.2	0.6	0.6	0.2	0.6	t_R	MS ⁽⁴⁾
25	α -Gurjunene	0.1	—	tr	0.1	0.1	0.1	tr	t_R	MS ⁽⁴⁾
26	Fenchyl acetate ^b	0.2	—	—	1.6	1.0	0.2	0.6	t_R	MS ^c , IR ^c
27	Fenchyl alcohol ^b	2.4	—	0.6	3.5	4.5	2.3	3.4	t_R	MS ⁽²⁾ , IR ⁽²⁾
28	Bornyl acetate	7.7	2.6	1.0	21.5	19.7	7.6	9.0	t_R	MS ⁽⁴⁾ , IR ⁽⁴⁾
29	Camphene hydrate ^b	1.8	—	0.5	6.4	3.0	1.7	2.0	t_R , NMR ^c	MS ^{(9), c} , IR ^c
30	Terpinene-4-ol	0.6	1.9	—	4.0	1.9	0.5	0.4	t_R	MS ⁽²⁾
31	β -Elemene	—	—	0.6	tr	tr	tr	tr	t_R	MS ⁽⁴⁾
32	Caryophyllene	tr	0.1	9.0	tr	tr	tr	tr	t_R	MS ⁽⁴⁾
33	Aromadendrene	0.2	0.1	0.9	0.1	0.1	0.2	0.1	t_R	MS ⁽⁴⁾
34	S. T. H. C ^d (M ⁺ 204)	0.1	—	0.4	0.2	0.1	0.1	0.2	t_R	MS ⁽⁴⁾
35	Isoborneol ^b	}0.4	—	—	}0.2	}0.3	}0.3	}0.5		MS ⁽⁸⁾
35'	Acoradiene ^b		0.4	0.2						MS ⁽⁹⁾
36	Citronellyl acetate	0.3	0.6	—	0.8	1.0	0.3	0.6	t_R	MS ^c
37	β -Farnesene	0.3	0.4	tr	0.1	0.1	0.3	1.0	t_R	MS ⁽⁴⁾
38	α -Humulene	—	—	0.5	—	—	—	—	t_R	MS ⁽⁴⁾
39	α -Terpineol	5.6	1.7	2.6	15.0	11.9	5.5	6.4	t_R	MS ⁽⁴⁾
40	Borneol ^b	3.0	0.8	0.5	4.9	3.5	2.9	3.3	t_R	MS ⁽²⁾
41	β -Himachalene	0.3	—	—	0.4	0.2	0.3	0.5	t_R	MS ⁽⁴⁾
42	Ledene	0.3	—	0.5	0.7	0.2	0.3	0.6	t_R	MS ⁽⁴⁾
43	Dodecanal ^b	0.2	1.9	0.5	0.1	0.1	0.1	0.6	t_R	MS ^c
44	α -Zingiberene	1.1	—	2.4	0.4	1.0	1.0	2.0	t_R	MS ⁽⁴⁾
45	β -Bisabolene	1.1	11.2	25.0	0.3	1.6	1.6	1.8	t_R	MS ⁽⁴⁾
46	Geranyl acetate	1.5	0.8	0.4	1.2	1.8	1.5	2.0	t_R	MS ⁽⁴⁾
47	Unknown (M ⁺ 196) ^b	—	2.0	—	0.2	0.2	—	—		
48	γ -Cadinene	0.1	—	4.7	0.4	0.3	0.1	0.3	t_R	MS ⁽⁴⁾
49	Sesquiphellandrene	0.2	—	0.1	0.7	0.6	0.2	0.9	t_R	MS ⁽⁴⁾

Peak No.	Components	I	II	III	IV	V	VI	VII	Method of identification	
		Mesocarp	Seed	Leaf	Whole fruit					
50	α -Curcumene	0.3	12.4	0.6	—	—	0.3	0.9	t_R	MS ⁽⁴⁾
51	α -Cadinene	—	—	0.1	—	—	—	—		MS ⁽⁴⁾
52	Tridecanal ^b	—	2.1	—	0.8	0.7	0.1	0.2	t_R	MS ^c
53	Geraniol	0.1	0.8	0.2	0.6	0.6	0.1	0.2	t_R	MS ⁽⁴⁾
54	Benzylalcohol ^b	0.1	0.3	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	t_R	MS ^c
55	Phenylethylalcohol	—	0.3	0.1	0.3	0.2	tr	—	t_R	MS ⁽⁴⁾
56	Unknown	—	0.2	—	—	—	—	—		
57	Unknown	—	0.3	—	—	—	—	—		
58	Tetradecanal ^b	—	5.2	0.1	0.3	0.3	0.1	0.4	t_R	MS ^c
59	Unknown (M ⁺ 210)	—	0.3	tr	tr	tr	tr	0.3		
60	Caryophyllene oxide	—	—	0.2	tr	tr	tr	—	t_R	MS ⁽⁴⁾
61	Unknown	—	—	tr	—	—	—	—		
62	Unknown	tr	0.1	tr	0.1	0.1	tr	0.2		
63	Methyl myristate ^b	—	0.1	0.1	0.1	0.1	tr	—	t_R	MS ^c
64	Unknown	—	—	0.1	—	—	—	—		
65	Pentadecanal ^b	—	4.9	—	—	—	—	—	t_R	MS ^c
66	Nerolidol	0.1	3.5	0.7	0.5	0.4	0.1	0.5	t_R	MS ⁽⁴⁾
67	Unknown	—	—	0.1	—	—	—	—		
68	Unknown ^b	—	0.1	—	—	—	—	—		
69	Unknown ^b	—	0.2	—	—	—	—	—		
70	Elemol	0.1	0.2	0.9	0.1	0.2	0.1	0.6	t_R	MS ⁽²⁾
71	Unknown (M ⁺ 224)	—	0.1	0.1	—	—	—	—		
72	Unknown	0.1	—	—	0.3	0.2	0.1	0.3		
73	Eudesmol	0.1	2.0	—	0.2	0.2	0.1	0.4	t_R	MS ⁽⁴⁾
74	Junipercampher	0.1	2.5	tr	0.4	0.3	0.1	0.7		MS ⁽²⁾
74'	Unknown (M ⁺ 220)	—	—	6.2	—	—	—	—		
75	Hexadecanal	—	16.3	—	0.3	0.4	0.1	0.8	t_R , NMR ^c	MS ^c , IR ^c
76	Unknown (M ⁺ 220)	—	2.0	0.8	0.1	—	—	0.4		
77	Unknown (M ⁺ 238) ^b	—	4.1	0.9	—	—	—	0.5		
78	Unknown	—	—	0.5	—	—	—	—		
79	Methyl palmitate ^b	0.1	2.0	—	0.2	0.1	0.2	0.4	t_R	MS ^c
80	Unknown (M ⁺ 222)	—	—	2.8	—	—	—	—		
81	α -Cadinol	—	—	2.9	—	—	—	—	t_R	MS ⁽⁴⁾
82	Heptadecanal ^b	—	0.3	—	tr	tr	tr	tr		MS
83	Unknown (M ⁺ 252)	0.1	0.3	—	0.1	0.1	0.1	0.5		
84	Unknown ^b	—	0.1	—	—	—	—	—		
85	Unknown ^b	—	0.2	—	—	—	—	—		
86	Unknown ^b	—	0.1	tr	—	—	—	—		
87	Unknown ^b	—	0.1	0.1	—	—	—	—		
88	Farnesol	0.1	—	4.0	}0.4	}0.3	}0.1	}0.7	t_R	MS ⁽⁴⁾
89	Octadecanal	—	2.5	—					MS	
90	Unknown (M ⁺ 266) ^b	—	1.8	—	tr	tr	tr	0.3		
91	Unknown (M ⁺ 266) ^b	—	2.4	—	0.1	0.1	tr	0.3		
	<i>n</i> -C _{13,14,16-29} alkanes	tr	tr							
	Others	1.1	1.3	1.6						

^a Contents were calculated by GC/Computer System, Shimadzu GC-4 CM and Chromatopack R-1 A.

^b These components were not found in the oil grown in Ibaraki-city.

^c Compared with standard sample.

^d Sesquiterpene hydrocarbone.

ク No. 52 の tridecanal, およびピーク No. 65 の pentadecanal を同定した。また, EI-MS のスペクトルのパターンが hexadecanal と類似していたこと, CI-MS の M+1 の出現したことから, ピーク No. 58 の tetradeccanal, ピーク No. 82 の heptadecanal およびピーク No. 89 の octadecanal を推定した。

Table III に脂肪酸アルデヒドの EI および CI の MS スペクトルの特徴を示した。いずれにおいても, CI スペクトルから M+1 が明確に現れており, 分子量の判別に有用であることを示している。なお, Table III における decanal および undecanal は本精油成分として認められたものでなく, 標品を用いて得たデータである。

考 察

各精油より見出された成分は Table II に示したが, これら構成成分を化合物グループ別に分類して, 前報⁽⁴⁾の茨木市産精油と比較して Table IV に示して精油成分の特徴を検討した。

1. 完熟期における八幡市産精油の特徴

果肉部精油では, モノテルペン炭化水素の含有率はモ

ノテルペン含酸素化合物より高く, 主成分は α -pinene, camphene, limonene, bornyl acetate および 1,8-cineole であり, 含酸素化合物より見出された camphene hydrate は今回天然物として初めて確認された。

種子部精油では, モノテルペン炭化水素の含有率はきわめて低く, 脂肪酸アルデヒド類およびセスキテルペン炭化水素の含有率が高く, 主成分は β -bisabolene, α -curcumenone および hexadecanal であった。

また, 葉部精油ではモノテルペンおよびセスキテルペン炭化水素の含有率が高く, 主成分は β -bisabolene, α -pinene および caryophyllene であった。

2. 完熟期における茨木市産精油の特徴

果肉部精油ではモノテルペン炭化水素の含有率が圧倒的に高く, モノテルペン含酸素化合物部がきわめて低く, 主成分は *trans*- β -ocimene, α -phellandrene, *cis*- β -ocimene および α -pinene であった。

種子部精油では, モノテルペン炭化水素およびセスキテルペン炭化水素, セスキテルペン含酸素化合物などの含有率が同じぐらいで, 主成分は α -pinene, caryophyllene および caryophyllene oxide であった。

Table III. MS Characteristics of Normal Saturated Aldehyde ($C_9 \sim C_{18}$)

Peak No.	Compounds	MW	<i>m/z</i> (EI)						<i>m/z</i> (CI) M+1
			M-H ₂ O (%)	M-CH ₂ CH ₂ (%)	M-CH ₂ CHOH (%)	Base Peak (%)	Next highest (%)	3rd highest (%)	
19	Nonanal	142	—	96(18)	98(30)	57	43(60)	44(58)	143
	Decanal ^a	156	—	128(5)	112(20)	57	43(90)	44(65)	157
	Undecanal ^a	170	—	142(2)	126(15)	43	57(95)	82(50)	171
43	Dodecanal	184	—	—	140(9)	57	43(75)	71(40)	185
52	Tridecanal	198	—	—	154(5)	57	43(70)	82(60)	199
58	Tetradecanal	212	194(1)	—	168(2)	57	82(75)	43(68)	213
65	Pentadecanal	226	208(1)	—	182(2)	57	82(82)	43(65)	227
75	Hexadecanal	240	222(1)	—	196(2)	57	82(93)	43(58)	241
82	Heptadecanal	254	236(1)	—	210(1)	82	57(96)	96(60)	255
89	Octadecanal	268	250(2)	—	222(1)	82	57(82)	96(58)	269

^a Standard sample.

Table IV. Chemical Components of the Essential Oils of *M. thunbergii* Sieb. et Zucc. Grown in Ibaraki-City (I) and Yawata-City (II)

	Mesocarp		Seed		Leaf	
	(I)	(II)	(I)	(II)	(I)	(II)
Monoterpene hydrocarbons	87.4%	62.3%	39.4%	0.2%	9.2%	21.7%
Monoterpene oxygen-containing compounds	2.1	30.9	2.3	9.5	6.9	9.5
Sesquiterpene hydrocarbons	9.0	4.2	30.5	24.9	67.2	45.0
Sesquiterpene oxygen-containing compounds	0.4	0.5	21.6	8.2	7.0	8.7
Aliphatic aldehydes	—	—	0.5	31.1	—	1.0
Other compounds	1.1	2.1	5.7	26.1	9.7	14.1

葉部精油ではセスキテルペン炭化水素の含有率が高く、主成分は caryophyllene, δ -cadinene および germacrene-D であった。

3. 八幡市産果実精油の時期別比較

採集した果実は「実験方法」の項に記した(2)~(3)の完熟に近い時期のもので行われたものである。

熟度による成分量の変動の様子は、モノテルペン炭化水素は熟度が進むにつれ 20.2%→29.5%→63.2% と増加傾向を示すのに対して、モノテルペン含酸素化合物は 70.7%→61.7%→30.5% と減少傾向を示した。これらの傾向を主成分で見ると、 α -pinene 6.8%→11.3%→29.3%, camphene 3.2%→5.6%→14.0% と増加を示すのに対して、bornyl acetate 21.5%→19.7%→7.6%, α -terpineol 15.0%→11.9%→5.5% と減少を示した。このように果実精油の時期別の比較においても茨木市産に見られるような変化のパターンは認められなかった。なお、八幡市産果実精油において 1977 年と 1980 年の同一熟期(完熟期)に採取したものの成分を比較してみると、量的な差こそ認められるものの基本的な構成パターンは変らなかった。同様に、茨木市産においても 1977 年および 1978 年の完熟期の果実精油の基本的な構成パターンは変らなかった。

以上に見られたように、八幡市産および茨木市産タブノキの精油成分が異なっていたが、同じクスノキ科クロモジ属果実精油成分と生育地との関係を見ると、アオモジ^(1,10)では長崎市産および滋賀県油日産の主成分はともに citral, limonene であり、また、テンダイウヤク⁽²⁾では、三重県熊野市産および大阪府枚方市産の主成分はともに linaldrene, linaldrenyl acetate および β -selinene と、生育地による主成分の違いは認められなかった。しかし、タブノキにおいて両産地の化学成分系に差が認められたことは、生育地によるものか、タブノキの種類によるものか、あるいは樹齢によるものかは、今後、さらに検討する必要がある。

要 約

京都府八幡市石清水八幡で採集したタブノキ果実の精

油成分を明らかにするため、果実を果肉部および種子部に分離して、おのおのを水蒸気蒸留して得た精油をカラムクロマトグラフィー、GLC 分取などにより単離を行って、GLC および IR, MS, NMR スペクトルを用いて検索を行った。その結果は Table II に示したように、果肉部精油は α -pinene, camphene および bornyl acetate が主成分で、茨木市産の主成分の *trans*- β -ocimene はきわめて少なかった。

種子部精油は β -bisabolene, α -eucumene および hexadecanal が主成分で、これまた、茨木市産の主成分の caryophyllene および α -pinene はきわめて少なかった。

葉部精油では α -pinene および β -bisabolene が主成分で、茨木市産の主成分のひとつ germacrene-D は認められなかった。

以上のように、八幡市産タブノキ果実の精油成分は茨木市産と異なる化学成分系をもつことを明らかにした。

終りに、本研究にあたり、タブノキの鑑別をお願いした大阪市立自然史博物館瀬戸剛氏、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) 仁井皓迪, 古川 靖, 岩切三雄, 久保田尚志: 農化, **51**, 457 (1977).
- (2) 仁井皓迪, 古川 靖, 岩切三雄, 久保田尚志: 農化, **52**, 533 (1978).
- (3) H. Nii, M. Iwakiri and T. Kubota: *Agric. Biol. Chem.*, **42**, 1601 (1978).
- (4) 仁井皓迪, 古川 靖, 岩切三雄, 久保田尚志: 農化, **55**, 37 (1981).
- (5) 仁井皓迪, 古川 靖, 岩切三雄, 久保田尚志: 農化, **55**, 345 (1981).
- (6) O. Aschan: *Chem. Ber.*, **41**, 1092 (1908).
- (7) J. G. Smith and G. F. Wright: *J. Org. Chem.*, **17**, 116 (1952).
- (8) R. Ryhage and E. von Sydow: *Acta Chem. Scand.*, **17**, 2025 (1963).
- (9) E. Stenhagen, S. Abrahamsson and F. McLafferty: "Registry of Mass Spectral Data," Vol. I, II, John Wiley and Sons Inc., New York, 1974, p.425, 1026, 1232.
- (10) 河野信助, 大石輝雄: 薬誌, **80**, 1796 (1960).