ノート

[*Nippon Nôgeikagaku Kaishi*
Vol. 57, No. 2, pp. 151~154, 1983]

クロモジ果実の成分について

仁井皓迪, 古川 靖, 岩切三雄, 久保田尚志*
(長岡香料研究所, *近畿大学医学部)

昭和 57 年 8 月 24 日 受理

Constituents of Fruit from
Lindera umbellata Thunb.

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

The constituents of essential oils obtained from mesocarps and seeds of *L. umbellata* Thunb. grown in Ibaraki-city (Osaka prefecture), were investigated by chromatographical and spectral methods. A total of 62 compounds were identified. The major components of the seed oil were nerolidol, 1,8-cineole, bornyl acetate and terpinyl acetate, while those of the mesocarp oil were 11-dodecen-1-al, dodecanal, β -selinene and eudesmol. 2',6'-Dihydroxy-4'-methoxychalcone and 4-methoxy-6-styryl- α -pyrone were found in the seed.

(Received August 24, 1982)

クスノキ科クロモジ属クロモジ (*Lindera umbellata* Thunb.) の葉部精油成分についてはこれまでに数多くの研究が行われており, 林らの報告⁽¹⁾のなかにそれらについて詳しく述べられているが, 果実精油成分についての報告は見られない。

著者らは, これまでにクスノキ科果実精油成分として, アオモジ⁽²⁾, ハマビワ⁽³⁾, テンダイウヤク⁽⁴⁾, タブノキ^(5,6), シロダモ⁽⁷⁾およびカゴノキ⁽⁸⁾についての報告を行ってきたが, その一環として本研究を行った。今回検索を行ったクロモジ果肉および種子の精油成分を Table I に示した。なおこれらと比較のために葉部精油成分についても示した。

クロモジ果実における精油の分布は, 種子部の収油率が 1.20% で果肉部 0.09% の約 13 倍に達した。これは, テンダイウヤク⁽⁴⁾, シロダモ⁽⁷⁾およびカゴノキ⁽⁸⁾などの場合と同傾向にあり, アオモジ⁽²⁾, ハマビワ⁽³⁾およびタブノキ^(5,6)などの場合と逆の傾向にあった。各部位における精油成分を比較すると, 種子部では, nerolidol (36.25%) が特徴的な主成分であり, ほかに 1,8-cineole (7.49%), bornyl acetate (6.05%) および terpinyl acetate (5.19%) がある。果肉部では, 11-dodecen-1-al (9.19%), dodecanal (5.39%) などの脂肪族アルデヒドが特徴的な成分であり, 葉部では, 1,8-cineole (24.50%), linalool (28.84%), terpinene-4-ol (7.68%) および terpinyl acetate (7.25%) が主成分で文献値⁽¹⁾と類似している。また, 種子部からは 2 種の結晶性物質を得た。その一つの橙赤色結晶物は, 2',6'-dihydroxy-4'-methoxy chalcone で林ら⁽¹⁾により同植物葉部から見出されている。他の一つの結晶物は, 淡黄白色で 4-methoxy-6-styryl- α -pyrone (5,6-dehydrokawain) で O. R. Gottlieb ら^(12,13)によりクスノキ科 *Aniba firmula* Mez および *Aniba gardneri* から, また, N. Adityachaudhury ら⁽¹⁴⁾によりイワタバコ科 *Dihymocarpus aurantiaca* から見出されている。

1. 試料 実験に用いたクロモジ果実および葉部は 1980 年 8 月 16 日に大阪府茨木市龍王山で採集した。

果肉部精油: 果実 (5~6×6~7 mm, 黒紫色に完熟) 1100 g を果肉部 640 g および種子部 460 g とに分けて既報⁽⁴⁾と同様に処理して果肉部精油 0.567 g (0.09%, n_D^{25} 1.4836, d_4^{25} 0.9287, $[\alpha]_D^{20}$ 0°) を得た。

種子部精油および結晶物の分離: 種子 460 g を粉碎して, まず 2l のヘキサンで室温抽出した。抽出物を濾過して濾液を冷却 (5°C) すると橙赤色の沈殿を生じた。そこで抽出残渣をさらに 2l のヘキサンで同様に 2 回抽出した。最初の 2l の濾液から橙赤色の粗結晶 550 mg, 2 番目の濾液から橙黄色の粗結晶 470 mg, また, 3 番目の濾液から黄色の粗結晶 440 mg を得た。これらの濾液を合し, ヘキサンを留去した後, 水蒸気蒸留して種子部精油 5.509 g (収油率 1.20%, n_D^{25} 1.4746, d_4^{25} 0.8975, $[\alpha]_D^{20}$ +1.5°) を得た。なお, 橙赤色部の粗結晶を酢酸エチルから 3 回再結晶を行って橙赤色板状晶 {mp. 161~162°C, 350 mg (収率 0.08%), 2',6'-dihydroxy-4'-methoxychalcone} を得た。

さらに, 黄色の粗結晶を四塩化炭素より 3 回再結晶を

Table I. Composition of the Essential Oil from *Lindera umbellata* Thunb. Fruit and Leaf

Peak No.	Components	Seed (%) ^a	Mesocarp (%) ^a	Leaf (%) ^a	Method of identification
1	α -Pinene	3.13	—	0.22	t_R , MS
2	Hexanal	—	0.11	—	t_R , MS
3	Camphene	2.12	—	0.16	t_R , MS
4	β -Pinene	1.72	—	0.12	t_R , MS
5	δ -3-Carene	2.63	—	—	t_R , MS
6	Myrcene	0.85	—	0.13	t_R , MS
7	α -Phellandrene	0.60	—	0.16	t_R , MS
8	α -Terpinene	0.96	—	0.36	t_R , MS
9	Limonene	1.98	0.06	1.09	t_R , MS
10	1,8-Cineole	7.49	0.88	24.50	t_R , MS
11	<i>cis</i> - β -Ocimene	tr.	—	—	t_R , MS
12	<i>trans</i> - β -Ocimene	tr.	—	—	t_R , MS
13	γ -Terpinene	1.99	—	—	t_R , MS
14	<i>p</i> -Cymene	0.06	0.25	1.26	t_R , MS
15	Terpinolene	0.56	—	—	t_R , MS
16	Isopentyl isovarelate	0.69	0.41	0.60	t_R , MS ^{b,(9)}
17	Alloocimene	0.56	0.04	0.45	t_R , MS
18	<i>cis</i> -3-Hexen-1-ol	—	—	0.23	t_R , MS
19	Nonanal	tr.	—	—	t_R , MS
20	<i>trans</i> -Linalool oxide	tr.	—	0.14	t_R , MS ^{b,(10)}
21	Decanal	—	0.21	—	t_R , MS
22	Camphor	0.56	0.21	—	t_R , MS
23	Linalool	1.21	1.08	28.84	t_R , MS
24	α -Gurjunene	tr.	—	—	MS
25	Linalyl acetate	0.26	0.76	0.15	t_R , MS
26	Bornyl acetate	6.05	—	1.46	t_R , MS
28	Terpinene-4-ol	2.03	1.09	7.68	t_R , MS
29	β -Elemene	—	0.46	1.74	t_R , MS
30	Caryophyllene	1.81	} 1.60	—	t_R , MS
31	Undecanal	—		—	t_R , MS
32	Dihydrocarvone	0.12	0.19	0.26	MS ⁽⁹⁾
33	β -Farnesene	0.43	1.01	0.27	t_R , MS
34	α -Humulene	—	0.79	—	MS
35	S. T. H. C ^e (M ⁺ 204)	—	—	0.13	MS
36	10-Undecen-1-al	—	1.84	—	t_R , MS ^{b,(9)}
37	α -Terpineol	0.74	—	4.30	t_R , MS
38	S. T. H. C ^e (M ⁺ 204)	—	3.47	—	MS
39	Terpinyl acetate	5.19	—	7.25	t_R , MS
40	Borneol	0.20	1.52	0.50	t_R , MS
42	Dodecanal	—	5.39	—	t_R , MS
44	Piperitone	1.37	—	0.39	t_R , MS ⁽⁹⁾
45	Carvone	1.43	—	0.42	t_R , MS
46	S. T. H. C ^e (M ⁺ 204)	1.40	—	—	MS
47	β -Selinene	—	4.40	—	t_R , MS
48	β -Bisabolene	—	3.36	—	t_R , MS
49	Geranyl acetate	3.80	—	0.34	t_R , MS
50	Citronellol	0.13	—	0.11	t_R , MS
51	11-Dodecen-1-al	—	9.19	—	MS, IR, NMR
51'	Sesquiphellandrene	0.85	—	—	MS
52	Nerol	0.35	1.05	0.62	t_R , MS
56	Geraniol	—	0.64	4.03	t_R , MS
61	Benzyl isovalerate	0.08	—	—	t_R , MS ^{b,(9)}

Peak No.	Components	Seed (%) ^a	Mesocarp (%) ^a	Leaf (%) ^a	Method of identification
63	Tetradecanal	—	3.38	—	<i>t</i> _R , MS
72	Nerolidol	36.25	0.75	3.42	<i>t</i> _R , MS ⁽¹⁰⁾ , IR ⁽¹⁰⁾ , NMR ⁽¹⁰⁾
74	S. T. O ^d (M ⁺ 222)	—	3.53	0.12	MS
75	Methyl cinnamate	} 0.44	} 1.94	—	<i>t</i> _R , MS ^{b,(9)}
76	<i>cis</i> -6, <i>cis</i> -7-Pentadecadien-2-one			0.77	<i>t</i> _R , MS
78	Elemol	—	0.90	0.32	<i>t</i> _R , MS
80	Benzylideneacetone	—	0.72	0.61	<i>t</i> _R , MS ^b
82	S. T. O ^d (M ⁺ 222)	—	1.82	—	MS
83	Cinnamyl acetate	0.86	1.83	0.12	<i>t</i> _R , MS ^{b,(9)}
84	β-Bisabolol	0.32	1.37	—	MS ⁽⁹⁾
86	Thymol	—	2.37	—	<i>t</i> _R , MS ^{b,(9)}
87	Eudesmol	—	4.32	—	MS
89	Cinnamyl alcohol	0.42	—	0.48	<i>t</i> _R , MS ^{b,(9)}
90	S. T. O ^d (M ⁺ 222)	0.48	1.66	0.34	MS
91	S. T. O ^d (M ⁺ 220)	—	2.30	—	MS
93	S. T. O ^d (M ⁺ 220)	—	2.21	0.18	MS
95	S. T. O ^d (M ⁺ 220)	3.12	—	2.57	MS, IR
97	Farnesol	0.48	—	—	<i>t</i> _R , MS
104	Benzyl benzoate	0.15	—	—	<i>t</i> _R , MS ^{b,(9)}
	Others	4.13	30.89	3.16	

^a Contents were calculated by Hitachi 163-GC and Intelligent integrator Model 5000E (Thermon 600 T, SCOT, 0.3 mm×40 m).

^b Compared with standard sample.

^c Sesquiterpene hydrocarbon.

^d Sesquiterpene oxygen-containing compound.

行つて、淡黄白色綿状晶 {mp. 138.5~139.5°C, 150 mg (収率 0.03%), 4-methoxy-6-styryl-α-pyrone} を得た。

葉部精油：葉部 910 g を水蒸気蒸留して精油 3.322 g (収率 0.37%, n_D^{25} 1.4696, d_4^{25} 0.9125, $[\alpha]_D^{20}$ -11.8°) を得た。

2. 各成分の検索 各精油は既報⁽⁶⁾と同様に処理して、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって分離した区画を必要に応じて GLC 分取を行つて単離した成分を GC-MS, IR および NMR などのデータをもとに同定を行った。使用した機器は既報⁽⁶⁾と同機種を用いた。とくに確認を行った成分について以下に記述しておく。

11-Dodecen-1-al：果肉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中 10% エーテル溶液に溶出した区画を GLC 分取によって単離した。IR $\nu_{\max}^{\text{NaCl}}$ cm⁻¹: 1730 (-CHO), 1640, 1000, 910 (-CH=CH₂)。¹H-NMR $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CDCl}_3}$ 1.25(14H, s, -CH₂)₇-, 2.00(2H, m, =C·CH₂-), 2.35(2H, m, -CH₂·CHO), 4.85, 4.98(2H, m, CH₂=CH-), 5.70(1H, m, CH₂=CH-), 9.65(1H, t, -CHO)。MS m/z 55(100%), 41(40%), 43(40%), 67(40%), 81(42%), 98(30%)。また、2,4-dinitrophenylhydrazone

は陽性を示した。これらのことから末端ビニルを持ったアルケナールを推定した。そこで GC 分取物 30 mg をエタノール中パラジウム-炭素 (5%) を用いて、常法により、常温常圧で接触還元して反応生成物 26 mg を得た。この生成物の GLC, IR, MS および NMR スペクトルは dodecanal の標品と一致した。これらから 11-dodecen-1-al を同定した。

4-Methoxy-6-styryl-α-pyrone：元素分析による分析値；C：73.76%，H：5.33% (C₁₄H₁₂O₃ としての計算値 C：73.67%，H：5.30%)。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 1720, 1635, 1610( )¹, 1550, 1450, 960, 950(-CH=CH-)¹), 750, 680(-)¹)。¹H-NMR $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CDCl}_3}$ 3.75(3H, s, CH₃CO-), 5.38 および 5.83(each 1H, each d, $J=1.8$ Hz), 7.25(5H, m, benzene ring), 6.42 および 7.36(each 1H, each d, $J=16.0$ Hz, $\text{H}^a\text{C}=\text{C}^b\text{H}^b$)。UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ nm (ϵ) 209(10660), 233(8000), 255(6660), 343(12000)。これらのデータは 4-methoxy-6-styryl-α-pyrone の文献値⁽¹⁴⁾と一致した。さらに、高分解能 MS より M⁺ C₁₄H₁₂O₃(228.0786), C₁₃H₁₂O₂(M⁺-CO, 200.0838), C₁₁H₉O(M⁺-CO-CH₃CO, 157.0653), C₆H₅O₃(M⁺-

CH=CH- , 125.0238), C₈H₇(CH=CH-)⁺, 103.0547), C₈H₅( )⁺, 77.0391) のフラグメントが認められた。また, ¹³C-NMR δ_{TMS}^{CDCl₃} 171.20(s), 164.00(s), 161.00(s), 101.36(d), 88.90(d) および 55.91(q) に 4-methoxy- α -pyrone⁽¹⁵⁾ に基づく 6 個の炭素が, また, 135.78(d), 135.29(s), 129.49(d), 128.95(two d), 127.52(two d) および 118.75(d) に styryl に基づく 8 個の炭素が認められた。これらによって, 4-methoxy-6-styryl- α -pyrone の構造が裏付けられた。

終りに, 本研究にあたり, クロモジの鑑別をお願いした大阪市立自然史博物館瀬戸 剛氏, また, 発表を許可された長岡香料株式会社に感謝します。

- (1) 林 七雄, 古前 恒: 香料, No.115, 31(1976).
- (2) 仁井皓迪, 古川 靖, 岩切三雄, 久保田尚志: 農化, **51**, 457 (1977).
- (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, **52**, 533 (1978).
- (5) 仁井皓迪, 古川 靖, 岩切三雄, 久保田尚志: 農化, **55**, 37 (1981).

- (6) 仁井皓迪, 古川 靖, 岩切三雄, 久保田尚志: 農化, **55**, 1179 (1981).
- (7) 仁井皓迪, 古川 靖, 岩切三雄, 久保田尚志: 農化, **55**, 345 (1981).
- (8) 仁井皓迪, 古川 靖, 岩切三雄, 久保田尚志: 農化, **56**, 261 (1982).
- (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.265, 387, 401, 402, 491, 560, 621, 675, 877, 1122, 1231.
- (10) 日本香料協会編: "Spectral Atlas of Terpen and the Related Compounds," 廣川書店, 1973, p.112, 154.
- (11) N. Hayashi, K. Takeshita, N. Nishio and S. Hayashi: *Chem. Ind.*, 1779 (1969).
- (12) O. R. Gottlieb and W. B. Mors: *J. Org. Chem.*, **24**, 17 (1959).
- (13) M. V. von Bulow and O. R. Gottlieb: *C. A.*, **71**, 46665q (1969); *An. Acad. Bras. Cienc.*, **40**, 299 (1968).
- (14) N. Adityachaudhury and A. K. Das: *Indian J. Chem.*, **14**, 127 (1976).
- (15) R. Hänsel, E. M. Cybulski, B. Cubukcu, A. H. Mericli, F. Bohlman and C. Zdro: *Phytochemistry*, **19**, 639 (1980).