ノート

[*Nippon Nōgeikagaku Kaishi*
Vol.63, No.4, pp.849~851, 1989]

トコウ（杜香）の揮発性成分について

植山嘉隆, 橋本清二

仁井皓迪*, 古川 靖

(長岡香料株式会社東京研究所, *同研究所)

昭和63年9月13日受理

Constituents of the Essential Oil from
Ledum palustre L. var. *angustum* N. Busch

Yoshitaka UYAMA, Seiji HASHIMOTO,

Hiromichi NII* and Kiyoshi FURUKAWA

Tokyo Research Laboratory, Nagaoka Perfumery

Co., 3-9, 2-chome, Nishishinbashi,

Minato-ku, Tokyo 105

*Research Laboratory, Nagaoka

Perfumery Co., 6-1, 3-chome,

Hiranomachi, Higashi-ku, Osaka 584

The constituents of the essential oil obtained from leaves and leafstalk of *Ledum palustre* L. var. *angustum* N. Busch, grown in northeast China (Uchimouko) were examined. It is used there as a folk medicine. The oil had a citrus-like and spicy, curry odor. It was investigated by a combination of chromatographic and spectroscopic methods. Among the more than 67 component peaks observed by capillary chromatography, 41 compounds were identified. The main compounds of the essential oil were ascaridole, *p*-cymene and myrtenal.

(Received September 13, 1988)

トコウ（杜香, *Ledum palustre* L. var. *angustum* N. Busch）はツツジ科（*Ericaceae*）に属する植物で、中国では咳止薬、殺菌薬として用いられている民間薬用植物である。トコウは中国北東部内蒙古地方に野生している常緑小低木で、高さ1mほどになり密に枝を分ける。葉は針状形で深緑色、つぶすと特有の芳香がある。

トコウの化学成分、とくに香氣成分に関しては、 β -thujene, *p*-cymene, myrtenal を主要成分とする中国産

トコウ精油成分の報告⁽¹⁾のほかに、同属植物の日本産エゾイソツツジ (*Ledum palustre* L. var. *nipponicum* et *yessoense*)⁽²⁾、ソ連産 (*Ledum hypoleucum*) の揮発性成分⁽³⁾の報告はあるが、中国産トコウの水蒸気揮発性成分に関する詳細な報告はない。著者らは、中国産有用植物の利用開発研究の一環として、今回中国より入手することができたトコウ水蒸気揮発性油について検討し、知見を得たので報告する。

試料トコウ揮発性油は、中国北東部内蒙古、牙克石産の葉および葉柄部を細断し、水蒸気蒸留により得られた揮発性油〔収率0.667%、 d_4^{25} 0.8910、 n_D^{25} 1.4772、 $[\alpha]_D^{25}+8.24$ ($c=9.75$, エーテル)]を中国医薬保健品進出口公司 (China National Medicines and Health Products Import and Export Corporation) から入手した。

揮発性油10.0gは既報⁽⁴⁾により化学的分別を行い、中性部9.90g、炭酸ナトリウム可溶部0.03g、水酸化ナトリウム可溶部0.05gを得た。中性部5.0gを内径29mm、長さ35cmのガラス管に70~230メッシュのシリカゲルを充填したカラムを用いてカラムクロマトグラフィーを行った。展開溶媒としてヘキサン(500ml)、ヘキサン：エーテル90：10(500ml)、ヘキサン：エーテル70：30(500ml)、ヘキサン：エーテル50：50(500ml)、エーテル(500ml)、メタノール(500ml)を用いて各溶出分画に分画し、ヘキサン溶出区画：0.76g、ヘキサン：エーテル90：10溶出区画：1.52g、ヘキサン：エーテル70：30溶出区画：1.19g、ヘキサン：エーテル50：50溶出区画：0.17g、エーテル溶出区画：0.10g、メタノール溶出区画：0.17gを得た。機器分析は既報⁽⁴⁾と同様のものを用いた。トコウの揮発性油のガスクロマトグラムをFig.1に示す。最低67成分の存在が認められ、それぞれピーク1, 4, 5, 14, 16, 36, 39, 49が主要成分として認められた。

精油各成分の確認

トコウ精油は、カラムクロマトグラフィーで大別し、Table Iに示したように、標準物質のGCにおける t_R の比較およびMSスペクトルにより各成分を確認した。また主要成分のascaridoleについてはさらにNMRスペクトルを併用することにより確認した。

中性部の検討

ヘキサン溶出区画 本溶出区画からFig.1のピーク14：*trans*- β -ocimene, ピーク16：*p*-cymene, ピーク42：aromadendreneを主要ピークとして確認した。

Fig. 1. Gas Chromatogram of the Essential Oil of *Ledum palustre* L. var. *angustum* N. Busch. Column, Fused Silica Thermo 600 T WCOT (50 m × 0.24 mm); C. T., 80~230°C (3°C/min.).

Table I. Volatile Constituents of *Ledum palustre* L. var. *angustum* N. Busch

Peak No.	Compound	% ^a	Evidence			Peak No.	Compound	% ^a	Evidence			
			GC	MS	NMR				GC	MS	NMR	
1.	α -Pinene	1.82	+	+	(⁸)	38.	4-Terpinyl acetate	1.92	+	+		
3.	Camphene	0.86	+	+	(⁸)	39.	Myrtenal	8.82	+	+	(⁹)	
4.	β -Pinene	1.44	+	+	(⁸)	42.	Aromadendrene	0.79	+	+	(¹⁰)	
5.	Sabinene	6.60	+	+	(⁹)	43.	β -Farnesene	0.22	+	+		
7.	δ -3-Carene	0.03	+	+	(⁹)	43'.	Methyl chavicol	0.01	+	+		
8.	Myrcene	0.13	+	+	(¹⁰)	44.	Citronellyl acetate	0.21	+	+		
9.	α -Phellandrene	0.16	+	+	(⁹)	46.	Terpineol	0.22	+	+		
10.	α -Terpinene	0.57	+	+	(¹⁰)	47.	Borneol	0.34	+	+	(¹¹)	
11.	Limonene	0.81	+	+	(¹⁰)	48.	γ -Muurolene	0.13	+	+		
12.	β -Phellandrene	0.77	+	+	(⁹)	48'.	Germacrene-D	0.08	+	+	(¹²)	
13.	<i>cis</i> - β -Ocimene	0.88	+	+	(⁹)	49.	Ascaridole	26.84	+	+	+	(⁵)
14.	<i>trans</i> - β -Ocimene	1.61	+	+	(⁹)	49'.	Geranyl acetate	4.13	+	+	(⁹)	
16.	<i>p</i> -Cymene	17.62	+	+	(⁸)	49'.	Citronellol	3.33	+	+	(⁹)	
17.	Terpinolene	0.30	+	+	(¹⁰)	50.	Cumyl aldehyde	2.65	+	+	(⁹)	
22.	Acetic acid	0.13	+	+		51.	Myrtenol	2.55	+	+	(⁹)	
23.	Dimethyl styrene	0.32	+	+		60.	<i>p</i> -Cresol	0.31	+	+		
24.	Sabinene hydrate	0.10	+	+	(⁹)	62.	Cumyl alcohol	0.54	+	+		
30.	Isobutyric acid	0.16	+	+		65.	Thymol	0.44	+	+		
33.	Amyl levulinate	0.27	+	+		66.	Carvacrol	0.34	+	+		
35.	Bornyl acetate	1.00	+	+	(¹⁰)	67.	<i>o</i> -Isopropyl phenol	0.24	+	+		
36.	Terpinen-4-ol	2.98	+	+	(¹¹)							

^a Peak area percentage was determined by Hitachi 633-30 GC (FID Detector), and those relative concentrations were calculated by Hitachi 833 Chromato-Processor.

ヘキサン：エーテル 90：10 溶出区画 本溶出区画から Fig. 1 のピーク 35：bornyl acetate, ピーク 50：cumyl aldehyde を主要ピークとして確認した。

ヘキサン：エーテル 70：30 溶出区画 Fig. 1 のピーク 24：sabinene hydrate, ピーク 36：terpinen-4-ol, ピーク 38：4-terpinyl acetate, ピーク 39：myrtenal,

ピーク 65: thymol, ピーク 66: carvacrol を確認した。

また本溶出区画からは、トコウ揮発性油の主要成分であるピーク 49 が認められ、 $^1\text{H-NMR}$ (ppm) 0.95, 1.05, 1.40 (s, each 3H), 6.30, 6.33 (s, each 1H) $\left(\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right)$ などおよび、MS m/z (%): 168 (M^+ , 1), 136 (49), 121 (56), 107 (32), 93 (49), 84 (24), 69 (21), 43 (100) から 1-methyl-4-(1-methylethyl)-2,3-dioxabicyclo[2.2.2]oct-5-ene (ascaridole) であると推定し、chenopodium oil (アメリカアリタソウ油) より単離した ascaridole の GC および NMR スペクトルが文献値⁽⁵⁾と一致した。

ヘキサノール: エーテル 50:50 溶出区画 本溶出区画から Fig. 1 のピーク 46: α -terpineol, ピーク 47: borneol, ピーク 51: myrtenol, ピーク 62: cuminyl alcohol を主要ピークとして確認した。

エーテル溶出区画 本溶出区画から Fig. 1 のピーク 22: acetic acid, ピーク 30: isobutyric acid, ピーク 33: amyl levulinate を確認した。

メタノール溶出区画は、検討しなかった。

水酸化ナトリウム可溶部の検討

トコウの水酸化ナトリウム可溶部については、MS スペクトルを測定した結果、 p -cresol, m -cresol, thymol, carvacrol, isopropylphenol の存在を認めた。

以上の結果、中国産トコウの水蒸気揮発性成分を Table I に示した。揮発油成分のうち、含有率 2% 以上のものを挙げると sabinene (6.60%), p -cymene (17.62%), terpinen-4-ol (2.98%), myrtenal (8.82%), ascaridole (26.84%), geranyl acetate (4.13%), citronellol (3.33%), cuminyl aldehyde (2.65%), myrtenol (2.55%) など全体で 75.42% を占めている。趙ら⁽¹⁾の報告によると、中国産トコウ精油の主成分は、myrtenal (27.02%), β -thujene (21.63%), p -cymene (12.75%) などと報告されているが、著者らが行った結果と異なり、ascaridole は全く見出されていない。

中国では、トコウ精油は殺菌力があり、慢性気管支炎

の治療、咳止、皮膚癬の治療に民間薬として用いられている。トコウ揮発性油の主要成分である ascaridole は、chenopodium oil の主要香気成分 (40%~91%)^(6,7)として存在し、体内寄生虫駆除薬および重合開始剤として使用されていた。トコウ精油の香りの特徴は、甘酢っぱいシトラス臭とスパイシーなカレー臭を有しており、これは ascaridole と p -cymene と少量でも拡散力の強い cuminyl aldehyde, cuminyl alcohol および thymol によるところが多いと思われる。本研究で用いたツツジ科トコウから ascaridole が主要成分として見出されたことはたいへん興味深いと思われる。

終りに、本研究の発表を許可された長岡香料株式会社に感謝します。

- (1) 趙 德修, 王 华亭, 吴 承順, 孙 守威, 馬 延萍: 植物学报, **29**, 189 (1987).
- (2) Y. Naya, Y. Nagahama, M. Kotake: *Heterocycles*, **10**, 29 (1978).
- (3) N. I. Berousaba, B. A. Han, M. B. Kracoba, T. P. Berezofskaya: *Khim. Priir. Soedin.*, 104 (1987).
- (4) 植山嘉隆, 古川 靖: 農化, **61**, 1577 (1987).
- (5) 日本香料協会編: "Spectral Atlas of Terpenes and the Related Compounds," 廣川書店, 1973, p. 10.
- (6) 長沢元夫, 野呂征男, 荻原幸夫, 木村孟淳: 「新訂生薬学」, 南江堂, 1987, p. 199.
- (7) 奥田 治: 「香料化学総覧 [I]」, 廣川書店, 1972, p. 171.
- (8) R. Ryhage, E. von Sydow: *Acta. Chem. Scand.*, **17**, 2026 (1963).
- (9) E. Stenhagen, S. Abrahamson, F. McLafferty: "Registry of Mass Spectral Data," Vol. I, p. 275, 276, 277, 371, 386, 405, 440, Vol. II, p. 929, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1974.
- (10) 仁井皓迪, 古川 靖, 岩切三雄, 久保田尚志: 農化, **55**, 37 (1981).
- (11) 仁井皓迪, 古川 靖, 岩切三雄, 久保田尚志: 農化, **52**, 533 (1978).
- (12) 仁井皓迪, 古川 靖, 岩切三雄: 農化, **49**, 245 (1975).