はそれぞれ Ib- α および Ib- β が得られる。

b) 化合物 (Vb) 200 mg を Me_2CO 20 ml に溶媒し、これに NaI 200 mg を加えて 10 min 攪拌した後、溶媒留去して残留物に水を加え、 CHCl_3 で抽出する。 CHCl_3 層を水洗後、 Na_2SO_4 で乾燥し、溶媒を留去後、chlorobenzene より再結晶して Ib- α を mp 210—212° の無色粉末 159 mg (87%) として得。

薬学雑誌
YAKUGAKU ZASSHI
100 (7) 763—766 (1980)

各地産植物精油に関する研究 (第 44 報¹⁾) シデコブシの精油成分²⁾

藤田眞一, 和田ひでみ

武庫川女子大学教育³⁾

Miscellaneous Contributions to the Essential Oils of the Plants from Various Territories. XLIV.¹⁾ On the Components of the Essential Oils of *Magnolia stellata* (SIEB. et ZUCC.) MAXIM.²⁾

SHIN-ICHI FUJITA and HIDEMI WADA

Department of Education Mukogawa Women's University³⁾

(Received February 15, 1980)

The essential oils of *Magnolia stellata* (SIEB. et ZUCC.) MAXIM. (Magnoliaceae) were examined in detail.

The yields of oils were 0.21—0.35% in the fresh leaves, 0.25—0.42% in the branchlets, 0.07% in the trunk, 0.37% in the flower buds. The characteristic components of essential oil of the leaves were *trans*- α -farnesene, β -caryophyllene, δ -cadinene, *trans*-nerolidol, elemol, α -cadinol, and *trans*, *trans*-farnesol, while those of the branchlets, trunk and flower buds were 1,8-cineole, β -pinene, β -myrcene, γ -terpinene, *p*-cymene, fenchone, camphor, terpinen-4-ol, and α -terpineol.

Keywords—essential oil; *Magnolia stellata*; Magnoliaceae; mono- and sesquiterpenes; shidekobushi; 1,8-cineole; *trans*- α -farnesene; elemol

シデコブシ *Magnolia stellata* (SIEB. et ZUCC.) MAXIM. = *Buergeria stellata* SIEB. et. ZUCC. (モクレン科 Magnoliaceae) はわが国本州中部地方、特に岐阜県南部から愛知県知多半島にかけての丘陵地に局地的に分布する落葉小喬木である。⁴⁾

著者らはわが国に産するモクレン属植物を比較生化学的ならびに化学分類学的立場から精油成分の詳細な検索を行ってきたが、⁵⁾ 今回はその一環としてシデコブシをとりあげた。

実 験 の 部

試料油の採取 試料 I——1973 年 9 月 16 日、愛知県瀬戸市定光寺町 (標高 240 m) に自生している根元直径 3.5 cm の 1 本を試料とした。葉部 (葉の平均大きさ 84×27 mm)、枝部 (1.0 cm ϕ 以下) および幹部 (1.0—3.5 cm ϕ) とに分けた。

1) 第 43 報: 藤田眞一, 林 龍一, 藤田安二, 日化, 1978, 315.

2) 日本化学会, 第 20 回, 香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会で発表, 秋田, 1976 年 10 月.

3) Location: Ikebiraki-cho, Nishinomiya-shi, Hyogo 663, Japan.

4) 大井次三郎, “日本植物誌,” 顕花篇, 改訂新版, 至文堂, 東京, 1972, p. 650.

5) S. Fujita, Y. Fujita, *Chem. Pharm. Bull.*, 20, 2251 (1971); 22, 707 (1974); 23, 2443 (1975); 藤田安二, 菊池光子, 藤田眞一, 薬誌, 95, 162, 235, 241 (1975); 藤田眞一, 石松由美子, 藤田安二, 薬誌, 97, 1216 (1977).

TABLE I. The Materials and the Essential Oils obtained

Part of the plant Sample No. ^{a)}	Leaves		Branchlets			Trunk I	Flower buds IV	Leaves and branchlets II
	I	III	I	III	IV			
Weight of fresh material (g)	420	740	400	710	550	800	90	1660
Weight of the oil obtained (g)	1.48	1.52	1.00	2.99	1.82	0.54	0.33	5.15
Yield (%)	0.35	0.21	0.25	0.42	0.33	0.07	0.37	0.31
d_4^{20}	0.9202	—	—	0.9085	—	—	—	0.9013
n_D^{20}	1.4930	1.4940	1.4727	1.4695	1.4724	1.4768	1.4754	1.4810
α_D^{25} (°)	+2.60	-29.85	-13.70	-3.10	—	—	—	-4.55

a) The materials were collected in Seto-shi, Aichi Prefecture, Japan.

TABLE II. Compositions of the Essential Oils of *Magnolia stellata* (%)

Peak ^{a)} No.	Component	Leaves		Branchlets			Trunk I	Flower buds IV	Leaves and branchlets II	Methods of identifi- cation ^{b)}
		I	III	I	III	IV				
1	α -Pinene	0.3	0.2	0.7	1.9	3.3	0.6	1.5	1.4	G,M
2	Camphene	0.3	0.4	0.4	1.6	2.0	0.7	2.0	0.7	G,M
3	β -Pinene	0.4	0.1	2.0	5.5	8.6	1.0	2.0	4.5	G,M
4	β -Myrcene	0.7	1.1	0.9	1.7	2.0	0.2	7.2	1.9	G,M,I,U
5	α -Terpinene	0.5	0.5	0.8	2.7	3.5	0.4	0.2	3.0	G,U
6	Limonene	0.4	0.3	1.0	5.6	3.0	0.2	1.5	2.9	G,M
7	<i>cis</i> - β -Ocimene	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	—	1.9	M
8	1,8-Cineole	2.4	1.2	42.9	26.9	30.8	48.2	17.6	16.5	G,I
9	γ -Terpinene	2.7	1.3	4.0	5.5	9.0	1.0	0.5	3.8	G,M
10	<i>p</i> -Cymene	0.5	0.5	5.3	5.2	9.2	4.9	1.4	2.7	G,M,I,U
11	<i>cis</i> -3-Hexen-1-ol	0.6	2.4	0.1	0.1	0.5	0.1	0.6	1.7	G
12	?	0.1	—	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1	0.3	
13	Fenchone	0.2	0.6	0.2	8.1	4.5	0.1	13.4	0.9	G,M,I
14	<i>trans</i> -Linalool oxide	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	G,M
15	<i>cis</i> -Linalool oxide	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.2	0.1	0.2	G
16	Linalool	0.4	1.2	1.3	1.4	1.1	1.4	2.5	1.0	G,M
17	α -Copaene	0.1	0.2	—	—	—	—	0.2	0.2	M
18	β -Bourbonene	0.2	0.5	—	—	—	—	0.1	0.2	M
19	?	—	—	0.3	0.1	0.1	0.8	0.1	—	
20	Camphor	1.9	1.0	9.7	3.7	3.9	8.4	15.8	3.3	G,M,I
21	Terpinen-4-ol	0.7	0.3	9.8	6.5	3.5	7.0	2.6	4.8	G,M,I
22	β -Elemene	1.1	0.9	0.6	0.7	0.1	1.0	0.5	0.7	G,M,I
23	β -Caryophyllene	7.5	12.7	1.0	0.9	0.5	2.0	2.4	4.8	G,M,I
24	<i>trans</i> - β -Farnesene	2.1	1.2	0.8	0.9	0.7	1.6	1.0	1.2	G,M
25	α -Terpineol	0.6	1.1	9.1	8.0	6.5	6.7	6.2	4.8	G,I
26	α -Terpinyl acetate	0.5	0.3	0.7	2.1	0.3	0.6	0.5	0.7	G,I
27	α -Humulene	1.8	4.6	0.4	0.4	0.1	1.0	0.7	0.8	G,M
28	α -Murolene	0.9	1.3	0.1	—	—	0.1	0.2	0.5	M
29	<i>trans</i> - α -Farnesene	11.2	25.4	1.4	1.5	0.6	2.2	7.5	5.9	G,M,I,U
30	Citronellol	0.1	0.1	0.5	0.2	0.2	0.4	0.4	0.1	G
31	δ -Cadinene	1.8	8.5	0.6	1.0	0.5	1.2	2.5	1.5	M,I
32	Nerol	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.5	0.1	G
33	γ -Cadinene	0.4	0.9	0.1	0.1	0.1	0.1	1.0	0.3	M
34	Calamenene	0.1	0.4	0.1	0.1	0.2	0.1	0.6	0.1	M

35 Geraniol	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	1.0	0.1	G
36 ?	—	0.1	0.1	0.1	—	0.2	—	—	
37 α -Calacorene	0.4	0.1	0.3	—	—	0.4	—	0.4	M
38 ?	—	0.2	—	—	—	—	—	—	
39 Caryophyllene oxide	0.9	0.2	0.7	0.2	0.2	0.5	0.6	0.6	G,M,I
40 (+)- <i>trans</i> -Nerolidol ^{a)}	6.3	0.2	0.1	—	—	0.2	0.5	6.4	G,M,I
41 epi-Cubenol	—	1.3	—	—	—	—	—	—	G,M
42 Cubenol (?)	—	0.3	—	—	—	—	—	—	G
43 Elemol	33.2	0.1	0.3	0.2	—	1.2	1.0	8.1	G,I
44 T-Cadinol	2.6	2.4	0.1	—	0.5	0.1	—	1.2	I
45 T-Muurolol	0.3	3.5	0.4	0.3	—	1.0	0.1	0.1	I
46 δ -Cadinol	0.1	1.0	—	—	—	—	—	—	I
47 β -Eudesmol	3.8	—	0.4	—	—	1.0	—	2.0	I
48 α -Cadinol	0.8	12.9	0.1	1.0	1.0	0.3	2.3	0.5	I
49 ?	0.1	0.1	0.1	—	0.3	0.1	—	0.1	
50 <i>trans, trans</i> -Farnesol	5.0	10.0	0.1	—	—	0.2	—	2.0	I
51 ?	5.0	—	—	—	—	—	—	3.0	

a) GLC: PEG6000 (30%), 3 m×3 mm ϕ , 160°, 80 ml/min H₂, Shimadzu GC-4BPT Type.

b) G: GLC, I: IR, U: UV, M: MS. c) Nerolidol: $[\alpha]_D^{27} + 10.0^\circ$ ($c=2.2$ in EtOH).

試料 II —— 試料 I と同一地点の他の数本から枝葉部（小枝丈 45 cm, 1 本平均重さ 10.5 g, 葉部 62%, 枝部 38% からなる）を採取した。

試料 III —— 1973 年 9 月 16 日, 愛知県瀬戸市川平町（標高 160 m）の 1 本から枝葉部を採取し, 葉部と枝部とに分けた。

試料 IV —— 1974 年 4 月 3 日, 試料 III と同一地点の他の 10 本位の小木から花蕾と枝部を採集した。なお, この時期にはまだ葉はでていない。

以上の各試料を細断後, 常法どおり水蒸気蒸留を行ない, それぞれの油分を得た。各試料の重量, 収油量, 収油率および油分の諸性質は Table I にまとめて示した。

各試料油の検索 各試料油のガスクロマトグラフィー (GC) は PEG 6000 (30%) 3 m×3 mm ϕ カラム, カラム温度 160°, 水素流速 80 ml/min, 熱伝導度検出器によって測定した。各油分は活性アルミナ (300 mesh) を用いるカラムクロマトグラフィーによって, ヘキサソル溶離部として炭化水素部とエーテル溶離部として含酸素化合物とに大きく分画し, それぞれの分画油分の GC-MS スペクトル, GC 分取品の赤外吸収スペクトル (IR) を文献記載および既知標品のそれらとの比較によって各成分を確認同定した。

なお, 一部の微量成分については既知標品の GC の保持時間の比較によって同定した。

試料油の成分含有率はガスクロマトグラムのピーク面積比から算出した。各試料油の成分組成および同定方法を Table II にまとめて示した。

考 察

シデコブシの各部位の収油率は葉部が 0.21—0.35%, 枝部が 0.25—0.42%, 幹が 0.07% および花蕾が 0.37% となり, 幹を除いてほぼ一定である。

葉部の主成分は試料 I が elemol 33.2%, *trans*- α -farnesene 11.2%, β -caryophyllene 7.5%, *trans*-nerolidol 6.3%, 試料 III が *trans*- α -farnesene 25.4%, β -caryophyllene 12.7%, α -cadinol 12.9%, *trans, trans*-farnesol 10.0%, δ -cadinene 8.5% となり, I と III とではその標微成分が特にセスキテルペンアルコール部においてその差が顕著である。

枝部および幹部の主成分は 1,8-cineole 48.2—26.9% とほぼ一定しており, そのほか β -pinene, camphor, terpinen-4-ol, α -terpineol など多く含む。

花蕾の主成分は 1,8-cineole 17.6%, camphor 15.8%, fenchone 13.4%, *trans*- α -farnesene 7.5%, β -myrcene 7.2% などが, その特徴となる。

以上のようにコブシ, タムシバなど⁵⁾と同様にシデコブシの精油も葉部と枝部とでは, その標微成分が大きく異なり, 枝葉部としての特徴をつかむことは基だむずかしい。

この際、各試料の標徴成分の変動はシデコブシの個体差によるものか、または地域差によるものか、さらに他地域のものとの比較が必要である。

最近、水野ら⁶⁾も同一地域内のシデコブシの精油成分を検索し、植物社会学的見地から種々の考察がなされているが、試料の部位および個体に同様な成分変異がみられることを指摘している。

謝辞 シデコブシの採集場所の御教示をいただいた鳳来寺自然科学博物館 井波一雄先生に、GC-MS の測定をしていただいた小川香料株式会社に深謝いたします。

- 6) 水野瑞夫, 田中俊弘, 福原裕子, 甲谷俊彦, 日本薬学会, 第 97 年会要旨集 (II), 1977; p. 234 水野瑞夫, 福原裕子, 甲谷俊彦, 久保道德, 小野明二, 日本生薬学会, 第 25 年会要旨集, 1978, p. 35.

薬学雑誌
YAKUGAKU ZASSHI
100 (7) 766-770 (1980)

高速液体クロマトグラフ法による医薬品の分析 (第 10 報¹⁾) 製剤中の アクリノールおよび塩化ベルベリンの同時定量

赤田良信, 河野貞子, 棚瀬弥一郎
徳島文理大学薬学部²⁾

High-speed Liquid Chromatographic Analysis of Drugs. X.¹⁾ Simultaneous Determination of Acrinol and Berberine Chloride in Pharmaceutical Preparations

YOSHINOBU AKADA, SADAKO KAWANO and YAICHIRO TANASE
*Faculty of Pharmaceutical Sciences Tokushima University of Arts and Science*²⁾

(Received February 22, 1980)

The simultaneous determination of acrinol (6,9-diamino-2-ethoxyacridine monolactate) and berberine chloride by ion-paired high-speed liquid chromatography is described. Separation can be achieved within 15 min, employing a 25 cm column packed with Zorbax ODS, using 5 mm sodium lauryl sulfate in 95% acetonitrile as an eluent with a Shimadzu Du pont LC-3A liquid chromatograph. The accuracy of this method was found to $\pm 1\%$.

Acrinol and berberine chloride in pharmaceutical preparations were examined by this analytical method. These components were extracted with 20% (v/v) acetic acid and the extract was injected directly into the column. The contents were calculated from the calibration curve of previously prepared standards. This method is considered to be useful for the evaluation of these drugs.

Keywords—high-performance liquid chromatography; sodium lauryl sulfate; acrinol; berberine chloride; pharmaceutical analysis

アクリノールおよび塩化ベルベリンは、いずれも日本薬局方収載の医薬品であり、整腸薬によく配合されている。一方、それらの定量法に関する報告は多いが、³⁾ 製剤中のアクリノールと塩化ベルベリンを同時定量した例

1) 第 9 報: 赤田良信, 河野貞子, 山岸正治, 棚瀬弥一郎, 薬誌, **100**, 678 (1980).

2) Location: Yamashiro-cho, Tokushima.

3) M. Tsubouchi, Y. Yamamoto, *Chem. Pharm. Bull.*, **19**, 1280 (1971); A.I. Kostyakova, *Zhur. Anal. Khim.*, **6**, 251 (1951); P.N. Ivakhnenko, K.N. Bogdasarov, *Aptech. Delo.*, **14**, 38 (1965); S. Ramotowski, M. Szczesniak, *Farm. Pol.*, **26**, 757 (1970); 沢田徳之助, 山原条二, 森岡恵美子, 生薬, **27**, 106 (1973); 海東常敏, 富岡 勇, 相楽和彦, 伊藤裕二, 分析化学, **22**, 1175 (1973); K. Drost-Karbowska, Z. Kowalewski, M. Szafer, *Acta Pol. Pharm.*, **31**, 683 (1974); 服部忠雄, 早川昌克, 薬誌, **97**, 2163 (1977).