135. 諸江辰男, 原 七衛: 檜葉油成分について*

Tatsuo Moroe and Shichie Hara: Constituents of Hinoki (*Chamaecyparis obtusa*) Leaf Oil.

(Research Laboratory, Takasago Chemical, Industry Co., Ltd. **)

著者等は檜葉油の中性成分中, 文献に記載のない成分を単離し, その酸性成分中のヒノキ酸の構造に若干の検討を加え, その結果が従来の記載と一致しないことを認めたので茲に報告する。

我国では檜の伐採量は甚だ多く従つて同時に生ずる枝葉の量も莫大である。この枝葉の利用法の一つとして之を水蒸気蒸溜して得られる精油があり, 従来既にその採取は行われて用途はそのまま石鹸香料に用いられる。その成分を文献で見ると Table I. の如く内田氏¹⁾, 熊谷氏²⁾, の研究がある。之に依ればビネン, リモネン, ボルニールアセテート, セスキテルペン及びセスキテルペンアルコールと他に若干の脂肪酸, フェノール及びヒノキ酸

Table I. Physical Constants of Hinoki Leaf Oil.

	d	n _D	[α] _D	Acid Value	Ester Value	E. V. after acetylation
Uchida ¹⁾	0.905(12.5/4)	1.480(12.5°)	+41.3°	0.6	75.4	100.2
Kumatani ²⁾	0.890(25/4)	1.474(25°)	+32.1°	0.5	36.8	—
The Authors	0.8984(13/4)	1.4819(12°)	+43.05°	2.04	69.05	129.0

Chemical Constituents of Hinoki Leaf Oil. (*Chamaecyparis obtusa*.)

	Neutral Portion	Acid Portion
I. Uchida ¹⁾	α-Pinene, d-Limonene (40%), d-Bornyl acetate (25%), Sesquiterpene, Sesquiterpene alcohol (35%)	Hinokic acid, C ₁₅ H ₂₄ O ₂ Phenol
II. Kumatani ²⁾	α-Pinene, (10%), Limonene (28%), Bornyl acetate (25%), Sesquiterpene, Sesquiterpene alcohol (25%)	
III. The Authors	α-Pinene, Limonene (50%), d-Bornyl acetate (12%), d-Terpinyl acetate (12%), Sesquiterpene, Sesquiterpene alcohol (25%).	Hinokic acid, C ₁₅ H ₂₂ O ₂ Phenol

なるセスキテルペン酸がある。この内容に依れば *Juniperus* の針葉より採取される *Abies* 油成分と全く同様であり, 北方よりの入手困難な折柄檜葉油よりボルニールアセテートに富む溜分を分取するか, 又はそのまま若干の操作を加えて *Abies* 油の代用とすることが考えられるのである。依つて著者等は之を確める為に, 三重縣産の檜葉油をアルカリ洗滌した後之を分溜しその成分分析をした。その蒸溜成績と諸恒数との関係は Table II. の通りである。

そのボルニールアセテート溜分について見ると, それに相当する部分約 24%がボルニールアセテート臭とは異つた香氣即ちタービニールアセテートの如き香氣があるので, この溜分を鹼化した中性物質を 55%硫酸で加水して融点 117° の白色結晶を得た。之は有機溶剤に不溶で水より再結晶できる。之を既知の抱水テルペンと混融し融点降下しないことから元のエステルが d-タービニールアセテートであることを確認した。又硫酸処理して得た結晶を除いた後の油分を水洗後蒸溜するに 180°~230° で溜出し残渣を殆んど認めない。その溜分は固化し, 石油エーテルより再結晶するに融点 208°, [α]_D³⁰: +30° (酒精溶液) で既知の d-ボルネオールと混融しても融点降下しない。即ち元の溜分はタービニールアセテート, ボルニールアセテートが共存し, その比率は原油に対して各約 12

* 1950 年 7 月 11 日日本薬剤師協会学術大会講演

** Honkamata, Ohta-ku, Tokyo.

1) 内田壯: 工化 28, 1440 (1925).

2) 熊谷: 日化 63, 328 (1942).

Table II. Fractional Distillation Data of the Neutral Portion of Hinoki Leaf Oil. (Press. 15mm.)

Frac.	b.p °C	Yield, %	d_D^{15}	n_D^{15}	α_D^{15}	Constituent
1	51~53	6.2	0.8455	1.4669	+52.30°	} α -Pinene, Limonene, Camphene
2	55~60	12.4	0.8426	1.4695	+53.90°	
3	60~65	11.9	0.8424	1.4726	+50.33°	
4	65~75	10.3	0.8893	1.4757	+39.01°	
5	75~85	1.3	0.8857	1.4775	+24.80°	
6	85~95	1.7	0.8990	1.4770	+23.29°	
7	95~105	5.9	0.9453	1.4740	+30.67°	
8	105~115	18.2	0.9628	1.4702	+42.98°	} Bornyl acetate Terpinyl acetate
9	115~125	6.1	0.9624	1.4730	+48.66°	
10	125~135	9.3	0.9352	1.4968	+ 2.50°	} Sesquiterpene Sesquiterpene alcohol
11	135~145	5.1	0.9307	1.5055	- 4.66°	
12	145~166	9.0	0.9490	1.5018	+ 7.03°	} Diterpene
13	R	2.1	—	—	—	
14	loss	0.5	—	—	—	

%宛である。但しタービネオールの α, β 型の決定はしなかつたが恐らく α 型と思われる。他の溜分については検討しないが香及び恒数からピネン, リモネン, セスキテルペン, セスキテルペンアルコールの存在することが認められる。以上の事実から著者等は檜葉油中に d -タービニルアセテート, d -ボルニールアセテートの混合物約24%の存在を確認し, ピネン, リモネン, セスキテルペン, セスキテルペンアルコールを推定すると同時に檜葉油よりボルニールアセテートの採取及び *Abies* 油の代用化の不適當なることを知つた。

さてこの檜葉油及び *Chamaecyparis* の他の種のもの葉油成分について現在迄得られているものは Table III の如くであるが, 前述した通りタービネオールは檜葉油中に確認されていないが, 既に檜根油中に存在することが判明しているので本実験の如く葉油中にも存在することは敢て奇異としない。

Table III. Constituents of *Chamaecyparis* Leaf Oil.

Sawara (<i>C. pisifera</i>) ³⁾	α -Pinene, Camphene, Dipentene, d -Bornyl acetate, Sesquiterpene, Sesquiterpene alcohol, iso-Undecic acid, Nonoic acid.
Hinoki (<i>C. obtusa</i>) ¹⁾²⁾	α -Pinene, Camphene, d -Bornyl acetate, d -Borneol, Limonene, * d -Terpinyl acetate, Sesquiterpene, Sesquiterpene alcohol, Nonoic acid, Hinokic acid.
Benihi (<i>C. formosensis</i>) ⁴⁾	1- α -Pinene, Camphene, Dipentene, Cineol, Benihione, d -Bornyl acetate, Cadinene, Cadiol, <i>l</i> -Rhodinic acid, Hinokitiol.
Arisan Hinoki ⁵⁾ (<i>C. obtusa formosana</i>) ⁵⁾	Chamaene, α -Pinene, d -Sabinene, α -Thuiene, p -Cymene, γ -Terpinene, Octenol, d - Δ^1 -Terpinenol, Borneol, <i>l</i> -Linalool, Sesquichamaene, d -Cadinene, Hinokic acid, Sesquiterpene alcohol, Hinokitiol, Diterpene.

* New component.

3) 篠崎: 工化, 25, 770 (1926).

4) 加福, 市川: 日化 52, 222 (1931).

5) 加福, 野副, 畑: Bull. Chem. Soc. Japan. 6, 40 (1931); 加福, 野副: Bull. Chem. Soc. Japan. 6, 111 (1931).

Table IV. Constituents of Hinoki Oil.

Leaf	α -Pinene, Limonene, (40%), Sesquiterpene, Sesquiterpene alcohol, (30%), Bornyl acetate, Terpinyl acetate, (25%), Diterpene (4%).
Stem ⁶⁾	α -Pinene, (60%), Cadinene, Cedrene. (40%).
Root ⁷⁾	<i>d</i> - α -Pinene, Camphene, Limonene, Dipentene, <i>d</i> - α -Terpineol, <i>d</i> -Borneol, Cadinene, Cadinol.

Table V. Bacteriostatic Activity against *Mycob. tuber.* (Avian Type) *in vitro*.

	1 : 1000	1 : 5000	1 : 10000	1 : 50000
Hinokic acid	—	—	—	+
Diaminodiphenyl sulfone	—	—	—	—

次にその酸性部より原油の約 0.2% の収量で得た融点 165~166° の一塩基酸は従来内田氏によると $C_{15}H_{24}O_2$ とされていたが著者等の得たものは分析の結果 $C_{15}H_{22}O_2F_2$ 従つて双環性 F_2 セスキテルペン酸と推定される。そのテトラヒドロヒノキ酸の融点は 153° である。

又このヒノキ酸は鳥型結核菌に対し試験管内で約一万倍の濃度でその発育を阻止することはヒノキの耐久性と関連して興味がある。著者等はこの事実から他の fungi 類その他微生物に対してもその発育阻止作用を検討したいと思う。このものの構造については我々の研究所で目下研究中で近く公表されるものと信ずる。最後にこの研究に有益な示唆を頂いた当社長平泉博士, 大槻技術部長, 当研究所長桂博士に感謝する。又抗菌試験及び元素分析の便宜を與えて頂いた東京大学傳染病研究所第七研究部浮田博士並びに部員の方々に謝意を表する。

実 験 の 部

分溜結果 原油(三重縣産の檜枝葉をいねこき機で葉のみ純粹に採取, 之より採油したもの)1.9 kg を 5%苛性曹達溶液 200 cc 宛と 5 回分液漏斗に入れて振盪しアルカリ性水溶液は分別し後の実験に使用す。油分は充分水洗し芒硝で脱水乾燥後蒸留す。蒸留装置は Still-Head (Reflux-Regulator) を用いた。蒸溜資料 1.8 kg, 分溜結果は Table II の通り。

餾化 Table II. の 105~115°, 115~125° の溜分を合せ, その 160 g を一規定酒精製加里液 800 cc と共にフラスコに入れ逆流冷却器を附して 1 時間水浴上加熱し後酒精の大部を溜去し, 多量の水を加えて油を浮遊せしめアルカリ性が無くなる迄食塩水及び水で洗滌す。

ターピネオールの検出 寒暖計, 滴下漏斗及び攪拌器を附せる 1 l の三頸フラスコに上記油 117 g を入れ冷却し置き攪拌しながら漏斗より 55%硫酸 273 g を温度 7° を越えざる様に注意し急速に滴下す。反應時間 5 時間, 反應温度は 5~7°。反應終了後内容物を 5~6 倍量の水水中に注入し激しく攪拌すると白色の結晶が析出す。之を濾過し濾液は分液漏斗に移し油分を分取し次の実験に用う。濾取せる白色結晶はベンゾールで良く洗滌し附着せる油分を洗い落し後水洗す。この結晶を水より再結晶し融点 117°, 既知の抱水テルペンと混融しても融点降下を認めず。収量 37 g。

ボルネオールの検出 上記油分及洗滌で用いたベンゾール液を一諸にし, ベンゾールを溜去後常圧蒸溜せるに殆ど 180~230° で溜出し溜出液は固化す。之を石油エーテルより再結晶せるにボルネオール臭強く融点 208° 既知のボルネオールと混融試験してボルネオールなることを確認す。収量 37 g。

ヒノキ酸 原油 1.9 g を 5% 稀アルカリ溶液で振り油分を去つたアルカリ液を硫酸々性として次いで之を水蒸氣蒸溜して揮発性の酸性物質を除去する。残留する酸性液を放冷すると黒褐色の結晶塊を得。陶土板上に乾燥して収量 3.8 g (原油に対し 0.2%)。之を熱 50% エチルアルコールより再結晶 2 回で融点 165~166°, 白色板状品を得。 $C_{15}H_{22}O_2$ 計算値 C 76.96, H 9.40, COOH 19.23, 実験値 C 77.19, H 9.18, COOH 18.90。水素吸収量, 触媒, 酸化白金, 溶媒: 氷醋酸, 試料 0.585 g。 $C_{15}H_{22}O_2 F_2$ として計算量 211 cc, 実験値 215 cc, 四水素化誘導体, 融点 153° (50% エチルアルコールより再結晶)。

ヒノキ酸の試験管内抗菌力試験

培地: Lockemann-Block 人工培地⁸⁾ (グリコロールの代りに Asparagin を用いた), 検体: ヒノキ酸は加里塩

6) 近藤: 本誌 28, 1297 (1908); 矢野: 工化 16, 448 (1913); 内田: 工化 19, 626 (1916)。

7) 平尾: 日化 58, 222 (1937)。

8) Block: Helv. Chim. Acta 27, 414 (1944)。

9) 浅野, 諸江, 本松: 本誌 69, 379 (1949)。

として用いた。鑑定、文献⁹⁾により約一週間後行つた。

高砂化学工業株式会社研究所

Summary

Investigations were carried out on the Hinoki Leaf Oil, an essential oil from the leaves of *Chamaecyparis obtusa*, and a new component, *d*-terpinyl acetate, was found besides the well-known components of pinene, limonene, bornyl acetate, sesquiterpene and sesquiterpene alcohol. Hinokic acid, m.p. 166°, contained in the acid portion, was found to correspond to $C_{15}H_{22}O_2$ from its analytical values, rather than the previously proposed $C_{15}H_{24}O_2$. The acid is monobasic, contains two double bonds and gives a tetrahydro compound of m.p. 153°. It was assumed that the chemical structure of hinokid acid would be a bicyclic sesquiterpene-carboxylic acid possessing two double bonds. It was also observed that this acid was effective in inhibiting the growth of *Mycobacterium tuberculosis* (avian type) *in vitro*, at about 1:10000 dilution. (Received July 10, 1950)

136. 原田利一： シダ類の薬学的知見 (第1報)

フロログルシド含有シダ類の顕微化学的検索

Toshikazu Harada: Pharmaceutical Studies on Japanese Ferns. I.

Histochemical Researches on Phloroglucide in Ferns.

(Gifu College of Pharmacy*)

従来、繸虫及び十二指腸虫駆除成分であるフロログルシドの含有を報告されたシダ類は、(1) *Dryopteris Filix mas* Schott (歐洲産)、(2) *D. marginalis* A. Gray (北米産)、(3) *D. athamantica* O. Kuntze (アフリカ産)、(4) *D. crassirhizoma* Nakai (日本産)、(5) *D. lacera* O. Kuntze (日本産) の5者であり、(1)及び(2)は U.S.P. XIII に、(1)及び(4)は日本薬局方第5版に収載されている。

著者は、顕微鏡下で石油エーテルよりフロログルシドの1種である flavaspidic acid の淡黄色結晶を確認し、更にこの結晶が Ehrlich-Koziczowsky 試薬によつて赤褐色の結晶に変化するを知り、この方法によつて、日本産の約 60 種のシダ類の根茎及び葉基について検討した結果、ヲシダ節 (Sect. Eudryopteris H. Ito) 及びイタチベニ節 (Sect. Polysticho-dryas H. Ito) に属する 11 種のシダ類に、フロログルシドを含有することを認め、含量及び分布の点から現在使用されているヲシダ (綿馬根) に匹敵するもののあることを知つたので茲に報告する。

尙、貫衆と称して漢方医が繸虫駆除に使用している *Cyrtomium Fortunei* J. Smith ヤブソテツ及びヤブソテツの偽品として用いられる *Plagiogyria Matsumuraeana* Makino ヤマソテツの根茎及び葉基は、何れもフロログルシドを含有しないこと、又、現在静岡県で綿馬根と称して市販している *Dryopteris Bissetiana* C. Christensen var. *sacrosancta* H. Ito ヒメイタチシダには相当量のフロログルシドを含有することを知り得た。

本研究に当り、恩師朝比奈泰彦先生並びに刈米達夫博士より御高教を得たことを謹謝する。又学長宮道悦男博士より御鞭撻をいただいたことを感謝する。尙研究費の1部として文部省科学研究費を充てた。茲に感謝する。

実 験 の 部

方法 シダ類の根茎及び葉基の乾燥粉末約 50 g を 150 cc の CS_2 で屢々強く振動しつつ2晝夜冷浸し、圧濾し、濾液に脱水芒硝を加えて1夜放置して得た濾液から大部分の CS_2 を 50° 以下で留去し、エキス状とし、之に 5% $Ba(OH)_2$ 液 100 cc を加えよく振動し、濾過し、濾液に 5% HCl を酸性になる迄加え、ここに生ずる

* Kokonoe-cho, Gifu.