薬学雑誌
YAKUGAKU ZASSHI
86 (8) 683 ~ 687 (1966)

UDC 581.19 : 582.678.1

111. 古畑光治, 堀口貞次郎, 加藤正秀: 烏樟の薬学的研究(第1報)

クロモジ油の季節的变化について

Mitsuji Furuhata, Teijirō Horiguchi, and Masahide Katō: Pharmaceutical
Studies on Chinese Drug "Wuzhang". I. On the Seasonal
Variation of Essential Oil in *Lindera umbellata* THUNB.

(Research Laboratories, Yōmeishu Seizō Co., Ltd.*¹)

Seasonal variations in the content of several components in essential oil of Wuzhang (*Lindera umbellata* THUNB.) were studied by gas chromatography. The maximum content of essential oil in leaves was found in July, and that in branches in autumn.

(Received September 15, 1965)

烏樟 "Wuzhang" は古くから本草書に記載される薬用植物で, 根皮を霍乱, 脚気などに, 枝・葉を胃機能亢進, 駆風などに用いる. この原植物をわが国ではクロモジ *Lindera umbellata* THUNB. (Lauraceae) が当てられている.

著者等は中国産烏樟とクロモジとの異同について調べることを目的とし, 日本産クロモジの精油について検討した. この精油についてはこれまで多くの研究があり, その組成については, 篠原,¹⁾ 河合,²⁾ 柴田,³⁾ 篠崎⁴⁾ 等によって linalool (11%), geraniol (7%), cineol (7%), terpene-group (50%) が報告され, また萩庭等⁵⁾ はガスクロマトグラフィー (以下 GC と記す) を用いてクスノキ科の精油成分について報告している. もちろん, 精油の組成については生育条件・使用部位・樹令・採取時期などによってその内容に変化があり得るため, 著者等はこのたびこれらの影響をある程度検討し得る材料を採取し, 総精油量ならびに成分組成の季節的变化を GC を用いて追求した. その結果, 内容成分が季節的に明らかに変化のあることが認められたので, その結果について報告する.

実 験 の 部

試 料 長野県岡谷市川岸地区に自生する一群を対照とし, 定期的に枝・葉を採取し, 日蔭で風乾して試料に供した. なお枝は1年目の材料で冬芽を除いたものを用い, 葉は11月初旬以降は落葉のため測定できなかった.

精油測定 乾燥材料を日局一般試験法精油測定法に準じて行なった. なお1回の測定には枝 100 g., 葉 25 g. を用いて行なった.

精油の抽出 上記測定後の精油部をエーテル 20 ml. で2回抽出し, 無水硫酸ナトリウムで脱水後エーテルを留去して GC の検体とした.

GC の条件 東洋 GC-M3 型の熱伝導度方式を用い, 充填剤として 25% PEG-6000 (Simalite, 60~80 mesh) を使用した. カラムは 2.5 m. × 4 mm., キャリヤーガスは He, 52 ml./min. で行なった. カラム槽 175°, 検出器槽 250°, ブリッジ電流 180 mA である.

GC の解析 成分の同定には標品を用い相対保持時間の比較により同定し, さらに内部標準法により検討した. 成分の定量には半値幅法を用い, 相対面積比較により定量した. その際, 主要成分である linalool, geraniol, citronellol, cineol-group, α -terpineol については比感度を考慮し, α -pinene, β -pinene, camphene, phellandrene, camphor およびその他の成分は微量のため比感度は考慮せず算出した. なお, cineol, limonene ならびに dl-limonene は総括して Cineol-group (主として Cineole) とし季節的变化を追跡した.

*¹ Kawagishi, Okaya, Nagano-ken.

1) 篠原: 工化, **13**, 457 (1915).

2) 河合: 工化, **5**, 835 (1902).

3) 柴田: 工化, **11**, 1123 (1908).

4) 篠崎: 工化, **13**, 614 (1907).

5) 萩庭: 本誌, **82**, 1441 (1962).

実験結果

I. 精油量の季節的变化 枝・葉の精油量を毎月2回採集して測定した。その測定平均値を Table I および Fig. 1 に示す。

TABLE I. Seasonal Variation of Essential Oil contained in Branches and Leaves (v/w%)

Date Components	5/25	6/7	6/25	7/7	7/25	8/7	8/25	9/7	9/25	10/7	10/25	11/7	11/25	12/7
Branches	0.36	0.41	0.42	0.45	0.51	0.52	0.65	0.71	0.65	0.70	0.98	0.78	0.67	0.68
Leaves	0.58	0.72	1.07	1.16	1.06	0.82	0.77	0.67	0.75	0.90	0.60			

Fig. 1. Seasonal Variation of Essential Oil contained in Branches(A) and Leaves(B) (v/w%)

Fig. 1 に示すように枝・葉の精油量は明らかに季節的变化が認められる。葉においては生長と共に漸次含量が増大し、7月初旬に最高値に到達する。その後次第に減少し落葉時には低含量になるが、その途中10月初旬には一時的に増加を示す。枝においては葉の場合と著しく異なり、発芽の頃から次第に増加し最高値を示すのは10月末の落葉期に当たり、その間9月初旬に不明瞭なピークを示した。このように精油量の動向を見ると、枝・葉では相反する傾向を示していることから、枝と葉において相関関係があるものと推察されるので精油の組成変化についてさらに検討することにした。

II. 精油成分組成の季節的变化 枝および葉の成分組成を検討したところ、Fig. 2 に示すように枝・葉および冬芽の間に成分の組成における量的変化が認められた。そこで Table II に示す等量面積比から両者共通の主要成分 linalool, geraniol, citronellol, cineol-group, α -terpineol について検討したので、その結果を Table III および Fig. 3 に示す。

枝および葉の精油成分の組成率の変動については、Fig. 3 のごとき結果が得られた。すなわち linalool は両者とも 40~60% の高含量を示し、明らかに季節的变化が見られた。しかし、副成分である geraniol, citronellol,

TABLE II. Relative Retention Time and Area Index for Equal Weight of Each Material

	RRT ^{a)} (R. T)	Area index
Cineol	0.38	1.13
Limonene	0.35	0.83
<i>d</i> <i>l</i> -Limonene	0.36	1.00
Linalool	1.00	1.00
α -Terpineol	1.92	1.06
Citral	2.35	0.96
Citronellol	2.43	1.08
Geraniol	3.19	0.87

Column: 25% PEG-6000 (Simalite). 2.5 m. $\times$ 4 mm., 175°, He, 52 ml./min.

a) Relative retention time, linalool, r.t 12 min.

Fig. 2. Gaschromatogram of Each Material Oils in *Lindera umbellata*

1: α -pinene, 2: camphene, 3: limonene, 4: *d*-limonene, 5: cineol,^{a)} 6: unknown, 7: unknown, 8: linalool, 9: camphor, 10: unknown, 11: unknown, 12: α -terpineol, 13: citronellol, 14: geraniol

a) Peak No. 3~5 are shown as cineol-group.

Column and condition are the same as for Table II

α -terpineol は多少の動向は見られたが, linalool の季節的消長に比較すればわずかであった。そして geraniol は枝では 15~21% 含まれているのに対し葉では 5~10% と citronellol より低い含量であった。また, cineol-group は枝では変動が見られなかったが葉では 6 月頃に変化が見られた。さらに, 落葉 1 ヶ月前の 10 月初旬, 冬芽形成の現象があり, 冬芽にも 0.9 ml.% の精油量を示し, この精油の成分組成は Table III に示すように枝・葉の精油組成率に比較して明らかに差が見られた。

TABLE III. Seasonal Variation of the Components of Essential Oil (%)

Date Components	Branches													
	5/25	6/7	6/25	7/7	7/25	8/7	8/25	9/7	9/25	10/7	10/25	11/7	11/25	12/7
Linalool	57.5	55.6	48.8	43.8	44.0	45.3	47.2	44.4	53.6	58.2	55.0	61.8	55.7	53.5
Geraniol	14.5	18.7	20.0	17.6	21.0	20.8	20.8	18.4	18.6	19.0	14.9	18.3	15.0	13.2
Citronellol	7.8	8.9	9.6	11.8	14.0	12.0	12.4	14.7	11.9	11.9	13.6	9.7	16.1	15.1
Others ^{a)}	20.2	16.8	21.6	26.8	21.0	21.9	19.6	22.5	16.0	10.9	16.5	10.2	13.2	18.2

Date Components	Leaves and winter buds											Winter buds (10/25)
	5/25	6/7	6/25	7/7	7/25	8/7	8/25	9/7	9/25	10/7	10/25	
Linalool	46.8	49.5	46.9	60.3	58.8	57.3	56.0	56.3	46.3	43.6	38.8	25.5
Geraniol	4.2	4.2	4.3	3.5	4.8	5.1	6.3	6.9	5.9	4.6	9.7	5.9
Citronellol	7.4	8.5	9.5	11.6	11.3	11.0	11.1	10.6	9.5	8.4	13.1	6.3
α -Terpineol	6.9	6.0	4.5	4.5	6.2	6.6	6.2	8.3	7.1	5.5	13.1	6.9
Cineol-group	25.7	24.4	16.0	8.2	4.7	5.8	5.2	3.8	7.5	10.8	5.3	22.9
Others ^{b)}	9.0	7.4	8.8	11.9	14.2	14.2	15.2	14.4	23.7	27.1	20.0	32.5 ^{c)}

a) cineol-group (0.6~2.8%), α -terpineol (0.7~1.5%), camphene (0.4%), phellandrene (0.5%), camphor (0.4%), α -pinene (0.4%), β -pinene (0.3%)

b) camphor (2.2~3.7%), phellandrene (0.2%), camphene (0.2~1.1%), α -pinene (0.2~0.6%), β -pinene (0.3%)

c) camphor (5.0%), camphene (2.1%), phellandrene (2.3%), α -pinene (1.6%)

Fig. 3. Seasonal Variation of the Components of Essential Oil in Branches(A) and Leaves (B)

1: linalool, 2: geraniol, 3: citronellol

考 察

Fig. 3 から精油の各成分組成の季節的变化は明らかに認められ、その原因として精油の移動があるように見受けられるので、各成分の絶対量の動向を前記の実験データ (Table I, III) から計算して検討した。その結果を

TABLE IV. Seasonal Variation of the Absolute Content in Each Component (v/w%)

Date Components	Branches													
	5/25	6/7	6/25	7/7	7/25	8/7	8/25	9/7	9/25	10/7	10/25	11/7	11/25	12/7
Linalool	0.21	0.23	0.21	0.20	0.24	0.24	0.31	0.32	0.35	0.41	0.54	0.48	0.37	0.36
Geraniol	0.05	0.08	0.08	0.08	0.11	0.11	0.14	0.13	0.12	0.13	0.15	0.14	0.10	0.09
Citronellol	0.03	0.04	0.04	0.05	0.07	0.06	0.08	0.11	0.08	0.08	0.13	0.08	0.11	0.10
Others	0.07	0.07	0.09	0.12	0.11	0.11	0.13	0.16	0.10	0.08	0.16	0.08	0.09	0.13

Date Components	Leaves										
	5/25	6/7	6/25	7/7	7/25	8/7	8/25	9/7	9/25	10/7	10/25
Linalool	0.27	0.36	0.61	0.70	0.62	0.47	0.43	0.38	0.35	0.39	0.23
Geraniol	0.02	0.03	0.05	0.04	0.05	0.04	0.05	0.05	0.04	0.04	0.06
Citronellol	0.04	0.06	0.10	0.14	0.12	0.09	0.09	0.07	0.07	0.08	0.08
Cineol-group	0.15	0.18	0.17	0.10	0.05	0.05	0.04	0.02	0.06	0.10	0.03
α -terpineol	0.04	0.04	0.05	0.05	0.07	0.05	0.04	0.06	0.04	0.05	0.08
Others	0.05	0.05	0.10	0.14	0.12	0.12	0.12	0.10	0.18	0.25	0.12

Fig. 4. Seasonal Variation of the Absolute Content in Each Component of Essential Oil in Branches (A) and Leaves (B)

1: linalool, 2: geraniol, 3: citronellol, 4: cineol-group

Table IV ならびに Fig. 4 に示す.

Fig. 4 から精油の動向を考察すると各成分とも春から増加の傾向を示し, なかでも cineol-group は葉の発育に関係あるためか生長が十分行なわれる6月に最高含量を示した. しかし, 6月末頃から linalool, citronellol は急速に生産され, 一方 cineol-group は減少をみせた. そして linalool および citronellol は7月初旬最高含量を示したが, 枝での linalool は最低であった. その後の季節的变化では葉の linalool が減少の一途をたどって落葉した. また, 枝は秋にはいって生長が十分行なわれると急速な蓄積がみられ, 10月末には linalool のみならず geraniol, citronellol など年間における最高含量を示した. また, 枝・葉における精油量ならびに, その主成分 linalool の消長については, 枝では9月に不明瞭な第2のピークを示し, この時期が枝の著しい生長期に当たるので, この点この生長と精油との間に関係あるものと考えられる. また, 葉においても落葉前の10月初旬に小さなピークを示し, これが冬芽の形成期に当たるので冬芽形成との関連が考慮される. しかし, この程度の変化では実験誤差, 個体差などの原因によっても起こり得るので, 今後さらに, 検討する予定である. また, 落葉後枝における精油成分の減少は一部枝自身の生活にもよるがこの時季には冬芽の生長が著しいので, 冬芽の生長による関係が大であるものと推察し得る.

終わりに臨み本研究に際し多大の便宜を与えられた取締役 水野大二技術研究所長に厚く感謝すると同時に御指導御鞭撻を賜われた静岡薬科大学 福島清吾博士, 斉木保久博士, 赤堀幸男博士に対し感謝の意を表する.

養命酒製造株式会社技術研究所

薬学雑誌
YAKUGAKU ZASSHI
86(8) 687 ~ 694 (1966)

UDC 547.863.1.07

112. 林 英作, 斎藤裕久: Quinoxaline N-Oxide に関する研究(第5報^{*1})

Benzo[f]quinoxaline 環の生成および Benzo[f]quinoxaline 誘導体の N-Oxidation について

Eisaku Hayashi and Hirohisa Saitô: Studies on Quinoxaline N-Oxides. V. Formation of Benzo[f]quinoxaline Ring and N-Oxidation of Benzo[f]quinoxaline Derivatives.

(Shizuoka College of Pharmacy^{*2})

1) Formation of benzo[f]quinoxaline ring: Reaction was carried out between 1,2-naphthenediamine (I) and 2-hydroxyiminoacetophenone (II), 2-hydroxyiminopropiophenone (III), 1-hydroxyimino-1-phenylacetone (IV), 1-phenyl-1,2-propanedione (V), pyruvic acid (VI), or chloroacetic acid (VII). 2-Phenylbenzo[f]quinoxaline (XII) (71%) and 3-phenylbenzo[f]quinoxaline (XIII) (25%) were obtained from I and II, and 2-methyl-3-phenylbenzo[f]quinoxaline (XVII) (73%) from I and III, but not 3-methyl-2-phenylbenzo[f]quinoxaline (XVIII). A viscous substance of unknown structure was formed from I and IV, with a minute amount of XVII. I and V afforded 24 % of XVII and 18% of XVIII, while I and VI gave 79% of 2-methyl-3(4H)-benzo[f]quinoxalinone (XXI). 3-Methyl-2(1H)-benzo[f]quinoxalinone (XXII) was not identified. Reaction of I and VII afforded a mixture (78%) of 1,2-dihydrobenzo[f]quinoxalinone (XXVII) and 3,4-dihydro-2(H)benzo[f]quinoxalin-3(4H)one (XXVIII).

2) N-Oxidation of benzo[f]quinoxaline derivatives: N-Oxidation of benzo[f]quinoxaline (XXXIV) results in the formation of its 4-oxide (XXXIII) in 96% yield. This fact seems to suggest that the hydrogen in 10-position exerts a great steric hindrance on the oxidation of nitrogen in 1-position. N-Oxidation was also carried out on 2-methyl- (XIV), 3-methyl- (XXVI), 2-phenyl- (XII), 3-phenyl- (XIII), 2-methyl-3-phenyl- (XVII), 3-methyl-2-phenyl (XVIII), 2-chloro- (XXXII), 3-chloro- (XXXI), 3-chloro-2-methyl- (XXIII), and 3-ethoxy-benzo[f]quinoxaline (XXXVI), and benzo[f]quinoxaline-3-carbonitrile (XXXV). One kind of an N-oxide

*1 第4報: 本誌, 86, 571 (1966).

*2 Oshika, Shizuoka.