- 3) 臓器と体重の比は脳・心・肝臓では Cd 投与による影響はみられなかったが、腎臓は有意な差がみられた ($P < 0.05$).
- 4) Cd の体内分布では肝・腎・心臓の順に多く蓄積され、脳では全く検出されなかった.
- 5) SH 基量は肝臓では nonprotein bound-SH 基が Cd 投与により約 45% 減少したが、腎臓では protein bound-SH 基が約 18% 増加した. また脳・心臓の SH 基量には変化はみられなかった.
- 6) Cd 投与群における各臓器の脂肪酸組成は対照群のそれに比し有意な差は認められなかった.

薬学雑誌
YAKUGAKU ZASSHI
93 (1) 123 - 126 (1973)

UDC 547.91.02.05 : 581.192

フキのとうの成分研究 (第 7 報¹⁾) 精油成分について その 4

菊地正雄

東北薬科大学²⁾

Studies on the Constituents of the Flower Stalk of *Petasites japonicus*

MAXIM. VII.¹⁾ On the Components of the Volatile Oil. (4)

MASAO KIKUCHI

Tohoku College of Pharmacy²⁾

(Received May, 1, 1972)

The neutral volatile oil of the flower stalk of *Petasites japonicus* was separated by silica gel column chromatography and then by gas chromatography. Isopentanol, 3-hexen-1-ol, 1-nonen-3-ol, *l*-linalool, and veratrole were identified as the minor constituents. The volatile oils of the flower stalk collected from various places in Japan and oils extracted from various organs of the plant were examined (Table I). Large quantities of 1-nonene and angelic acid were found in any parts of the plant. The oil obtained from flower stalks consisted mainly of 1-undecene, 1-tridecene, 3-acetoxy-1-nonene, β -elemene, and β -bisabolene, and the oil from the leaves consisted mainly of 1-tridecene, β -caryophyllene, and alcohols.

著者は先にフキ *Petasites japonicus* の「とう」の揮発性香気成分について検討し、確認した成分を順次報告した.^{1,3,4)} が、今回は揮発性アルコール類について報告する。

先に中性油から 3-acetoxy-1-nonene を分離したので、遊離のアルコールの存在を予想し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーとガスクロマトグラフィー (GC) の併用によって予期の物質を分離するとともに、従来微量なため検出困難であった他のアルコールをも分離確認することができた。

分離法としては、まず中性油を減圧下 (12 mmHg) に 40° 以下 (Fr. 1), 41—65° (Fr. 2), 66° 以上 (Fr. 3) に分留後、各分留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、*n*-hexane, benzene, MeOH の順で溶出し、*n*-hexane 溶出部からは炭化水素類、benzene 溶出部からはエステルなどを得たが、MeOH 溶出部からはアルコール類だけを得ることができた。⁵⁾ Fr. 1 と Fr. 2 の MeOH 溶出部を合せて GC に付すと 4 個のピークが認められ (Fig. 1), Fr. 1 ではピーク 1,2 が主であり、Fr. 2 では 3,4 が主である。これらのピークを GC 分取し、確認に用いた。

1) 第 6 報：栗原藤三郎，菊地正雄，薬誌，92, 635 (1972).

2) Location: Nankozawa, Haranomachi, Sendai.

3) 栗原藤三郎，菊地正雄，薬誌，91, 775 (1971).

4) 栗原藤三郎，菊地正雄，薬誌，92 210 (1972).

5) Fr. 2 の MeOH 溶出部に少量の 3-acetoxy-1-nonene および veratrole なども検出されたが、これらは benzene 溶出部に多く含まれるので Fig. 1 では省略した。Fr. 3 の MeOH 溶出部からは fukinone, bakkenolide-A を検出した。

ピーク 1 の化合物は $C_5H_{12}O$ の分子式を有し、赤外線吸収 (IR) スペクトル, 核磁気共鳴 (NMR) スペクトルから isopropyl 基を有した飽和第一級アルコールであるので, 標品と GC で同定し, 本化合物が, isopentanol であることを確認した。

ピーク 2 の化合物は $C_6H_{12}O$ の分子式を有し, IR, NMR, 質量スペクトル (MS)⁶⁾ からシス二重結合 1 個を有した不飽和第一級アルコールであるので標品と GC で同定し, 本化合物が *cis*-3-hexen-1-ol であることを確認した。

ピーク 3 の化合物は $C_9H_{18}O$ の分子式を有し, IR, NMR から CH_3CH_2- , $-(CH_2)_5-$, $-CH(OH)-$, $>CH-CH=CH_2$ などの部分構造が推定されたので, 先に報告した 3-acetoxy-1-nonene のアルコール部と考えられる。そこで合成品との比較同定を行なうと全く一致するので本化合物は 1-nonen-3-ol であることを確認した。

ピーク 4 の化合物は $C_{10}H_{18}O$ の分子式を有し, IR, NMR から linalool と推定され, 標品と同定し, 本化合物が *l*-linalool であることを確認した。

MeOH 溶出部に含まれる $C_8H_{10}O_2$ の分子式を有する化合物⁷⁾ は IR から phenyl, methoxy 基が観察され,

TABLE I. Compositions of the Volatile Oils of Various Parts of *Petasites japonicus* and of the Flower Stalks of *P. japonicus* var. *giganteus*

Compounds	<i>P. japonicus</i> (%)			<i>P. japonicus</i> var. <i>giganteus</i> (%)		<i>P. japonicus</i> (%)			
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Neutral oil	(95.4)	(95.3)	(95.5)	(93.7)	(92.8)	(63.4)	(69.3)	(97.2)	(97.6)
<i>n</i> -butyraldehyde	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0
isopentanol	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	2.5	5.3
1-nonene	80.8	80.3	82.4	80.5	81.7	86.9	84.1	18.5	45.0
3-hexen-1-ol	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	4.0	7.2
1-decene	0.6	0.5	0.6	0.4	0.3	0.3	0.2	0.0	0.0
<i>n</i> -heptaldehyde	0.8	0.8	0.4	0.5	0.5	0.4	0.3	0.0	0.0
<i>p</i> -cymene	0.1	0.2	0.3	0.4	0.3	1.5	1.0	0.1	0.5
1-undecene	1.8	1.9	1.6	1.9	1.8	2.8	2.4	8.4	5.2
1-nonen-3-ol	0.3	0.3	0.2	0.2	0.1	1.1	2.2	5.1	2.1
<i>l</i> -linalool	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	5.2	3.5
veratrole	0.4	0.3	0.5	0.6	0.4	0.4	0.5	0.0	0.0
3-acetoxy-1-nonene	0.8	0.9	0.7	0.8	0.9	1.5	2.0	0.0	0.0
thymolmethylether	0.3	0.4	0.5	0.4	0.3	0.3	0.5	0.0	0.0
1,4,7-tridecatiene	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.3	0.0	0.0
1-tridecene	2.3	2.1	2.0	2.5	2.1	0.1	0.1	10.5	7.2
β -elemene	3.0	3.9	2.7	3.2	3.8	1.5	1.7	9.6	4.3
β -caryophyllene	0.5	0.5	0.3	0.2	0.4	0.0	0.0	23.1	12.2
β -bisabolene	4.3	4.0	3.9	4.2	4.0	1.1	1.3	9.3	5.4
fukinone	0.8	0.6	0.5	1.0	1.2	0.5	0.9	1.2	0.2
bakkenolide-A	0.4	0.3	0.3	0.5	0.6	0.3	0.4	0.5	0.1
Acidic oil	(4.6)	(4.7)	(4.5)	(6.3)	(7.2)	(36.6)	(30.7)	(2.8)	(2.4)
acetic acid	0.5	0.6	1.1	1.3	0.3	2.1	1.1	0.3	0.5
butyric acid	0.4	0.4	0.6	1.0	0.9	1.7	0.8	0.4	0.3
angelic acid	94.1	94.5	92.6	92.4	93.3	89.0	91.6	95.6	95.3
capronic acid	1.6	1.4	1.7	2.2	2.0	3.0	2.8	1.5	1.8
caprylic acid	3.4	3.1	4.0	3.1	3.5	4.2	3.7	2.2	3.1

A—E : flower stalks Habitats are shown in parentheses. A(Miyagi), B(Fukushima), C(Yamagata), D(Akita), E(Hokkaido)
 F : rhizomes
 G : roots
 H : leaf blades
 I : petioles

6) 佐々木慎一, 大橋 守, “質量スペクトル演習,” 南山堂, 東京, 1971, p. 60.

NMR からはオルトカパラ位に dimethoxy 基を有していることが明らかなので合成品と IR, GC で比較したところ veratrole に一致した。

以上、フキのとうの揮発性成分について 2,3 の微量の未確定成分を除いてほとんど全部の成分を同定し得たので、今回はさらに、フキの「とう」と他の器官のこれらの成分の比較およびフキの同種の「とう」の成分比較について検討した。

まずフキのとうとほとんど同時期に採取した根茎、根、および夏期に採取した葉身、葉柄について精油含量を比較すると、とう 0.07%, 根茎 0.1%, 根 0.09%, 葉身 0.03%, 葉柄 0.1% で根茎および葉柄の精油含量が最も高い。これらの精油の組成については Table I に詳細に成分量を記載したが、根茎や根ではアングリカ酸などの酸性部と 1-nonene を主体とする低沸点成分 (1-undecene, 3-acetoxy-1-nonene, etc.) が多く、セスキテルペン類は比較的少ない。これに対して葉身では高沸点成分 (1-tridecene, β -caryophyllene, etc.) が多い。葉柄では逆に低沸点成分が多いが、アルコール類の含量の高いことも特徴的である。

つぎにフキの同種の植物にはベニブキ *Petasites japonicus* MAXIM. forma *Purpurascens* MAKINO, アキタブキ *Petasites japonicus* MAXIM. var *giganteus* HORT. などがある⁸⁾ が、これらのフキのとうについても成分含量を比較検討してみたが、植物の種類および産地による成分差はほとんど見いだされず、有意の相違がないことを認めた。なおこの点は若味質や eremophilane 系化合物についても同様である。

実験の部⁹⁾

アルコールの分離 フキのとうの精油から飽和 Na_2CO_3 水溶液で酸性部を除去した中性油 50 g を 12 mmHg の減圧下に分留。Fr. 1: 40° 以下, 31 g. Fr. 2: 41—65°, 6 g. Fr. 3: 66° 以上, 13 g.

Fr. 1 の無色油を約 20 倍容のシリカゲルを使用し、カラムクロマトグラフィーに付し、*n*-hexane, benzene, MeOH の順に溶出 (各溶媒は使用したシリカゲルの 3 倍容)。MeOH 溶出部から粗アルコール部として 0.15 g (0.3%) の無色油を得。同様にして Fr. 2 から 0.25 g (0.5%) の無色油を得。

Isopentanol の確認 GC 分取し芳香性無色液を得。bp 130—131°. d_4^{25} 0.8129, n_D^{25} 1.4086. Anal. Calcd. $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$: C, 68.13; H, 13.72. Found: C, 68.20; H, 13.74. Mass Spectrum m/e : 88 (M^+), 70 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CDCl}_3}$ cm^{-1} : 3640, 3400—3200, 1055 (OH); 1380, 1365 (isopropyl). NMR (5% solution in CDCl_3) τ : 6.35 (2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 6.37 (1H, $-\text{OH}$), 8.53 (2H, quartet, $>\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$), 9.05 (3H, singlet, $-\text{CH}_3$), 9.11 (3H, singlet, $-\text{CH}_3$). 本化合物は GC で標品と一致 (t_R : 2.15 min, condition A, 165°).

cis-3-Hexen-1-ol の確認 GC 分取し青葉臭の無色液を得。bp 156—157°. d_4^{25} 0.8507, n_D^{25} 1.4802. Anal. Calcd. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$: C, 71.95; H, 12.08. Found: C, 71.99; H, 12.01. Mass Spectrum m/e : 100 (M^+), 82 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CDCl}_3}$ cm^{-1} : 3640, 3400—3200, 1055 ($-\text{OH}$); 1680, 700 (*cis* double bond); 1375 ($-\text{CH}_3$). NMR (5% solution in CDCl_3) τ : 4.50 (2H, $\text{H} > \text{C} = \text{C} < \text{H}$), 6.32 (2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 7.65 (2H, quartet, $=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$), 7.85 (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} =$), 7.81 (1H, $-\text{OH}$), 9.02 (3H, triplet, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$). 本化合物は標品と GC で一致 (t_R : 4.3 min, condition A, 165°).

7) 前報でのピーク 5 に一致する。

8) 村越三千男, “原色植物図鑑 1,” 誠文堂新光社, 東京, 1955, p. 25.

9) GC は日本電子製 JGC-650 型を使用し, 同定は Condition A; 10% OV-17 on Chromosorb W (AW) (60—80 mesh), 3 mm $\times$ 2 m, He gas 1.0 kg/cm² で行なった。NMR は日本電子製 JNMK-4H-100 型を使用し, 屈折率測定には Abbe 屈折計を使用した。沸点は未補正。

Fig. 1. Gas Chromatogram of the Alcohols obtained from Neutral Volatile Oil of the Flower Stalk of *Petasites japonicus*

column: 10% OV-17 on Chromosorb W (AW) (60—80 mesh), 3 mm $\times$ 2m, column temp.: 180°, carrier gas: He 1.0 kg/cm²
1: isopentanol, 2: 3-hexen-1-ol, 3: 1-nonen-3-ol
4: l-linalool

1-Nonen-3-ol の確認 GC 分取し芳香性無色液を得. bp 193—194°. d_4^{15} 0.8247. n_D^{15} 1.4277. Anal. Calcd. $C_9H_{18}O$: C, 75.99; H, 12.76. Found: C, 76.02; H, 12.77. Mass Spectrum m/e : 142 (M^+), 124 (M^+-H_2O). IR $\nu_{max}^{CDCl_3}$ cm^{-1} : 3625, 3400—3200, 1060 ($-OH$); 3070, 1635, 990, 925 ($CH_2=CH-$); 1375 ($-CH_3$). NMR (5% solution in $CDCl_3$) τ : 3.80—4.38 (1H, $CH_2=CHCH<$), 4.75 (1H, $\begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix} > C = C < \begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix}$), 4.90 (1H, $\begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix} > C = C < \begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix}$), 5.90 (1H, multiplet, $-CH_2CH(OH)CH=>$, 8.21 (1H, $-CH(OH)CH=>$, 8.70 (10H, multiplet, $-(CH_2)_5-$), 9.12 (3H, triplet, CH_3CH_2-). 本化合物は標品¹⁾と GC で一致 (t_R : 5.8 min, condition A, 180°).

l-Linalool の確認 GC で分取し芳香性無色油を得. bp 194—195° d_4^{15} 0.8667. n_D^{15} 1.4624. $[\alpha]_D^{15}$ -19.5°. Anal. Calcd. $C_{10}H_{18}O$: C, 77.86; H, 11.76. Found: C, 77.91. H, 11.74. Mass Spectrum m/e : 136 (M^+-H_2O). IR $\nu_{max}^{CDCl_3}$ cm^{-1} : 3640, 3400—3200, 1105 ($-OH$); 3080, 1635, 995, 920 ($CH_2=CH-$); 1375 ($-CH_3$). NMR (5% solution in $CDCl_3$) τ : 4.05 (1H, double doublet, $CH_2=CH-$), 4.83 (1H, $\begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix} > C = C < \begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix}$), 4.95 (1H, $\begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix} > C = C < \begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix}$), 7.95 (2H, $=CHCH_2-$), 8.30 (3H, singlet, $CH_3-<$), 8.32 (1H, $-OH$), 8.37 (3H, singlet, $CH_3-<$), 8.70 (3H, singlet, $CH_3-<$). 本化合物は標品と GC で一致 (t_R : 8.8 min, condition A, 175°).

Veratrole の確認 GC で分取し芳香性無色液を得. bp 206—207°. d_4^{15} 1.083. Anal. Calcd. $C_8H_{10}O_2$: C, 69.54; H, 7.30. Found: C, 69.63; H, 7.28. Mass Spectrum m/e : 138 (M^+). IR $\nu_{max}^{CDCl_3}$ cm^{-1} : 3100—3080, 1500 (phenyl); 3000, 2950, 2905, 1455, 1435, 1330, 1250, 1230, 1180, 1125, 1035 ($-OCH_3$). NMR (5% solution in $CDCl_3$) τ : 3.02 (4H, *o*-substituted benzene), 6.10 (6H, singlet, $-OCH_3$ (2 個分)). 本化合物は標品と GC で一致 (t_R : 6.2 min, condition A, 220°).

試料油の採取 試料 A: 1971 年 4 月, 仙台市郊外で採取したフキのとう 36 kg を採取直後細末とし, エーテルに浸漬し, 1 週間後に水液とエーテル液を分離し, さらにエーテルを加えて 3 回抽出. 全エーテル液をあわせて濃縮し, 残渣を水蒸気蒸留し, 留出液を食塩で飽和後, エーテルで数回抽出. エーテル液を無水 Na_2SO_4 で乾燥後エーテルを留去し精油 25.2 g (0.070%) を得.

試料 B: 1971 年 4 月, 福島県会津若松市郊外で採取したフキのとう 24 kg を試料 A と同様に処理し, 精油 16.6 g (0.069%) を得.

試料 C: 1971 年 4 月, 山形県酒田市郊外で採取したフキのとう 26 kg を試料 A と同様に処理し, 精油 18.7 g (0.072%) を得.

試料 D: 1971 年 4 月, 秋田市郊外で採取したアキタブキのとう 15 kg を試料 A と同様に処理し, 精油 9.6 g (0.064%) を得.

試料 E: 1971 年 4 月, 北海道深川市郊外で採取したアキタブキのとう 12 kg を試料 A と同様に処理し, 精油 7.6 g (0.063%) を得.

試料 F および G: 1971 年 5 月, 仙台市郊外で採取したフキの根茎 (F) 22 kg および根 (G) 9 kg を採取直後細末とし, 以下試料 A と同様に処理し, 精油 F: 22.0 g (0.100%), G: 8.1 g (0.090%) を得.

試料 H および I: 1971 年 7 月, 仙台市郊外で採取したフキの葉身 (H) 27 kg および葉柄 (I) 25 kg を採取直後細末とし, 以下試料 A と同様に処理し, 精油 H: 8.1 g (0.030%), I: 25.0 g (0.100%) を得.

試料油の検索 各試料を飽和 Na_2CO_3 水溶液で中性油と酸性油に分離し, 中性成分の検索および同定は GC, IR, NMR および紫外線吸収スペクトルにより行なった. アルコール類についてはシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分画後 GC で分取し確認した. 酸性成分については酸性油をジアゾメタンでエステル化後 GC で同定した.

謝辞 本研究に際し, 終始御懇篤な御指導御鞭撻を賜った東北薬科大学 栗原藤三郎教授に謹謝の意を表します. また実験に協力された本学有機薬化学教室の諸氏に感謝いたします.