F=6250 Hz, $tw=9 \mu\text{sec}$, Rep. 4 sec. $\times 10,000$, Ref.=TMS, Temp.=room temp.

謝辞 菌株を分与された本研究所 新井 正教授, ^{13}C -NMR スペクトル測定に御協力御援助いただいた日本電子株式会社 松下和弘氏に感謝します. 本研究の一部は文部省科学研究費によったものでありあわせて感謝します.

薬学雑誌
YAKUGAKU ZASSHI
95 (3) 349—351 (1975)

UDC 547.91.02 : 581.192

各地産植物精油に関する研究 (第 38 報¹⁾) メタセコイアの精油成分 その 1²⁾

藤田安二,^{3a)} 藤田真一,^{3b)} 岩村淳一, 西田節夫^{3a)}

大阪工業技術試験所,^{3a)} 武庫川女子大教育科^{3b)}

Miscellaneous Contributions to the Essential Oils of the Plants from Various Territories. XXXVIII.¹⁾ On the Components of the Essential Oils of *Metasequoia glyptostroboides* Hu et CHENG. (1)²⁾

YASUJI FUJITA,^{3a)} SHIN-ICHI FUJITA,^{3b)} JUN-ICHI IWAMURA and SHETSUO NISHIDA^{3a)}

Government Industrial Research Institute, Osaka^{3a)} and Department of Education, Mukogawa Women's University^{3b)}

(Received August 19, 1974)

Essential oils of the young trees of *Metasequoia glyptostroboides* Hu et Cheng were examined. The yield of oils from shoots was 0.08—0.09%, and the oils contained *l*- α -pinene as high as 80.3—86.1%. The branchlet oil was obtained in the yield of 0.002%, and contained 22.7% of β -pinene, 11.8% of α -terpinyl acetate, and 5.3% of α -calacorene, together with 7.0% of 1-octen-3-yl acetate and 6.0% of 1-octen-3-ol. The yield of trunk oil was 0.009%, and the main constituents determined were calamenene and α -cadinol, and others have not yet been identified.

Metasequoia はスギ科 (Taxodiaceae) に属し, 三木⁴⁾ によってわが国の古第三紀粘土層から見いだされた遺体にもとづき 1941 年に設定されたもので, 毬果の鱗片は *Sequoia* に似ているが, 他の形態は *Taxodium* に近い. 現生植物としてのメタセコイア (アケボノスギ) *Metasequoia glyptostroboides* Hu et CHENG は 1945 年中国四川省萬県で発見され, 1946 年に発表された著名な Living fossil で, 今では広く栽培され, 葉は秋期落葉前に美しく紅葉し, 染色体数は $2n=22$ である.

著者らは化学分類学的見地からこのものと *Sequoia* などとの類縁関係を明確にするためにこのものの枝葉油, 小枝油および幹油の精油成分の検索を行なった.

このものの精油については, まず Sato ら⁵⁾ によって心材成分が検索され, 13 年生のものの心材から α -pinene と α -terpineol とが証明されたが, 他の成分はすべて未確認である. また林ら⁶⁾ は 8 月中旬に切り落した葉のない直径 5 cm 以下の枝をメタノール抽出に付して β -sitosterol, stigmasterol, campesterol, β -sitosterone の外, dibutyl phthalate, α -cadinol, *p*-および *m*-cresol, C_{12} — C_{20} の各種脂肪酸のメチルエステルなどの存在を証明した.

著者らは当大阪工業技術試験所内に栽植された 10—13 年生のメタセコイアの新葉をつけた小枝から 0.09%,

1) 第 37 報: 藤田安二, 菊池光子, 藤田真一, 薬誌, 95, 241 (1975).

2) 日本化学会, 第 12 回 香料, テルペンおよび精油化学に関する討論会で発表, 浜松, 1968 年 10 月.

3) Location: a) Midorigaoka, Ikeda-shi, Osaka; b) Ihebiraki-cho, Nishinomiya-shi, Hyogo.

4) 三木 茂, “最近の生物学, I,” 培風館, 東京, 1950, p. 300; M. Hida, Bot. Mag. Tokyo, 75, 316 (1962).

5) A. Sato, M. Senda, T. Kakutani, Y. Watanabe, K. Kitao, Wood Research, no. 39, 13 (1966).

6) 林 修一, 奥出敏子, 清水 亮, 松浦多聞, 日本化学会第 20 年会講演予講集, IV, 1967, p. 581.

成葉の小枝から 0.08%, 枝部から 0.002%, 幹部から 0.009% の収油率で精油を得たが, 他の針葉樹に比し格段に精油の収率が少ないことにまず気がついた。これはこのものの材が白色で軟かく, 無臭で樹脂質が全く見られないことに起因し, このものの大きな特徴と見なすことができる。

油分の検索の結果は Table I に示すようであって, 枝葉油は *l*- α -pinene を 80—86% も含み, 新葉よりも成葉の方が α -pinene の含率が多い。しかし 1-octen-3-ol の酢酸エステルの含量は新葉を有する小枝の方が多。この *l*- α -pinene の旋光度は従来の文献の測定値のいかなるものよりも大きいことは注目に値する。⁷⁾

枝油の主成分は β -pinene で, その量 23% におよぶが, このほか 1-octen-3-ol 6%, その acetate 7%, terpinyl acetate 12%, セスキテルペンとして α -calacorene 5% を含んでいる。

TABLE I. Composition of the Essential Oils of *Metasequoia glyptostroboides* examined (%)

Peak No.	Component	Sample IIA (Unmatured shoots oil)	Sample IA (Matured shoots oil)	Sample IIB (Blanchlets oil)	Sample IB (Trunk oil)
1	<i>l</i> - α -Pinene	80.3	86.1	3.6	0.6
2	Camphene	0.9	1.2	2.0	+
3	β -Pinene	4.0	2.8	22.7	0.5
4	Δ^3 -Carene	+	+	1.2	0.1
5	Limonene	1.6	1.9	0.7	0.1
5'	1,8-Cineole	0.1	0.1	+	+
6	<i>p</i> -Cymene	1.5	0.1	+	+
7	a fatty alcohol	+	+	6.0	0.9
7'	3-Hexen-1-ol	0.7	+		
8	<i>l</i> -Octen-3-yl acetate	4.9	0.7	7.0	0.2
9	<i>l</i> -Octen-3-ol	1.3	+	6.0	0.2
10	a fatty alcohol	+	0.4	2.3	+
11	Fenchone	0.1	0.2	2.7	+
12	α -Elemene	0.1	0.5	1.5	+
13	Linalool	0.1	0.5	3.4	0.2
13'	α -Ylangene	+	+	+	+
13''	Linalyl acetate	+	+	+	+
14	Camphor	+	+	2.7	+
15	Terpinen-4-ol	0.5	1.0	0.1	0.2
15'	β -Elemene	0.2	0.3	0.2	0.3
16	Caryophyllene	1.9	+	0.7	2.3
17	α -Terpineol	+	0.5	0.9	0.4
18	α -Terpinyl acetate	+	2.2	11.8	0.4
18'	α -Humulene	+	+	+	+
19	a monoterpene alc.	1.4	+	+	+
19'	a sesquiterpene	+	+	0.8	3.8
20	Carvone	+	0.5	0.5	0.2
21	Calamenene	+	+	3.7	7.9
22	Perilla-aldehyde (?)	+	0.4	0.9	+
23	a monoterpene alc.	+	0.3	+	+
23'	α -Calacorene	+	+	5.3	1.4
24	a sesquiterpene	+	+	3.2	1.6
25	a sesquiterpene alc.	+	0.2	2.9	7.5
26	a sesquiterpene alc.	+	+	+	0.8
27	a sesquiterpene alc.	+	+	+	5.3
28	a sesquiterpene alc.	+	+	5.3	47.9
29	α -Cadinol	+	+	+	7.0
30	a sesquiterpene alc.	+	+	+	5.7

+: trace

7) 池田鉄作, 藤田安二, 日化, 50, 68 (1929).

幹油はモノテルペン類はきわめて少なくセスキテルペン化合物として calamenene 8% および林ら⁸⁾ によってすでに証明されている α -cadinol 7% を含むことがわかったが、他の成分の証明はなお不十分に終った。

林ら⁸⁾ の証明した枝油中の脂肪酸のメチルエステルは抽出中に溶媒メタノールによってエステル化された脂肪酸であり、また dibutyl phthalate は Hunneman⁹⁾ のように溶媒として用いたメタノール中に溶出していた可塑剤成分⁹⁾ であることに間違ない。

その後、各種溶剤および各種生体内にしばしば多種類のフタノール酸エステルが検出されるにいたり、これらが各種の汚染公害によるものであることがほぼ明らかになったが、現在にいたってもなお、天然物からの検出をそのままそのものの成分として発表し、真に生体成分か否かの考察を欠く場合があることは天然物化学として遺憾なことと思う。

近来、北米太平洋岸に限定されたセコイア (セカイヤメスギ) *Sequoia sempervirens* ENDL. およびセコイアデンドロン (セカイヤオスギ) *Sequoiadendron giganteum* BUCH.¹⁰⁾ の枝葉油の成分が Levinson ら¹¹⁾ によって検索されたが、メタセコイアのそれとの比較を正確に行なうことはまだできない。

実 験 の 部

試料油の採取 試料 I—1965 年 9 月 23 日に切りたおした当試験所内に栽植された樹令 10 年、胸高直径 13—25 cm のもの 4 本から、それぞれ枝葉油および幹油を採取した。

試料 I_A—9 月 24 日、長さ 65 cm、枝数 3 本、1 本の重量 92 g、葉部 60%、小枝部 40% からなる枝葉部 44.5 kg を細断後、水蒸気蒸留して油分 34.5 g を得た。収油率 0.08%、油分は d_4^{20} 0.7819, n_D^{20} 1.4609, α_D^{25} -16.20°, A.V. 4.9, E.V. 20.3.

試料 I_B—10 月 25 日、幹部を太い部から順にチップにしてその 60.7 kg を水蒸気蒸留して油分 5.2 g を得た。収油率は 0.009% にすぎない。油分は d_4^{20} 0.9966, n_D^{20} 1.5031, α_D^{25} -14.80°, A.V. 7.0, E.V. 59.5.

試料 II—上記と同じ所内栽植の樹令 13 年、胸高直径 17—32 cm のもの 5 本から下枝を採取した。

試料 II_A—1968 年 6 月 25 日に採取した枝葉部は長さ 40 cm、1 本の重量 21 g、枝数 2 本、葉 67%、小枝 33% からなる。若葉の時期で葉はなお黄色をおびやわらかいが、その大きさは成葉と等しい。試料 66.5 kg を水蒸気蒸留して油分 58.0 g を得た。収油率 0.09%。油分は d_4^{20} 0.8247, n_D^{20} 1.4625, α_D^{25} -42.74°, A.V. 3.3, E.V. 10.5.

試料 II_B—6 月 28 日、最大直径 7 cm 以下 1 cm 位までの小枝 90.9 kg を細断し、水蒸気蒸留した。油分 1.5 g を得て、収油率 0.002% にすぎない。油分は d_4^{20} 0.9007, n_D^{20} 1.4682, 旋光度は着色のため測定不能であった。A.V. 37.1, E.V. 85.0.

試料油の検索 油分中の成分組成算出用のガスクロマトグラムは PEG 6000 (30%) をカラム 5 mm ϕ ×1.5 m につめ、カラム温度 175°, 流速 120 ml/min H₂ の条件で行なった。成分の確認は主として既知物質との保持時間の比較および既知物質の添加によるピークの上昇をそれぞれ PEG 6000 (30%) および Silicone DC-550 (30%) の両カラムを用いて行ない、さらにアルミナ (200 mesh) およびシリカゲル (200 mesh) を用いるカラムクロマト分取による赤外吸収スペクトルの比較をも行なって同定した。

一応の同定の終了後原油の一部を N₂ 気流中で減圧分留して、留分 I—49°/20 mm, 留分 II—95°/10 mm, 留分 III 95—104°/10 mm, 留分 IV 104—115°/10 mm, 留分 V 115—126°/10 mm, 留分 VI 126° 以上/10 mm の 6 部にわけ、さらに同定をくりかえした。

また、試料 II_A の一部を分留して α -pinene 98.1%, camphene 0.3%, β -pinene 0.6%, Δ^3 -carene 0.6%, limonene 0.4% からなる油分を得たが、bp 157°/761 mm, d_4^{20} 0.8618, n_D^{20} 1.4655, α_D^{20} -55.70°, $[\alpha]_D^{20}$ -64.01° を示した。

また、アルコールのエステル類はそれぞれ鹼化して酢酸およびそのアルコールを得て証明した。さらに原油の一部を飽和炭酸水素ナトリウム液でふり、酸部を分離し、酸価の主体をなす遊離酢酸を証明した。

8) D.H. Hunneman, *Tetrahedron Letters*, 1968, 1743.

9) J.R. Darby, J.K. Sears, "Kirk-Othner, Encyclop. of Chem. Technol." 15, John Wiley & Sons Inc., 1968, pp. 720—789.

10) 早田文蔵, "植物分類学, I," 内田老鶴圃, 東京, 1933, p. 507.

11) D.E. Gregonis, R.D. Portwood, W.H. Davidson, D.A. Durfee, A.S. Levinson, *Phytochemistry*, 7, 975 (1968); A.S. Levinson, G. Lemoine, E.C. Smart, *ibid.*, 10, 1087 (1971).