花の成分研究 (第 8 報¹⁾) キリ *Paulownia tomentosa* STEUDEL
の花の成分について²⁾栗原藤三郎, 菊地正雄
東北薬科大学³⁾Studies on the Constituents of Flowers. VIII.¹⁾ On the Components
of the Flower of *Paulownia tomentosa* STEUDEL²⁾TOZABURO KURIHARA and MASAO KIKUCHI
Tohoku College of Pharmacy³⁾

(Received August 23, 1977)

In order to examine fragrant components, the essential oil of the flowers of *Paulownia tomentosa* STEUDEL was examined and, as the odor substances, hydroquinone dimethyl ether, 1-octen-3-ol, *cis*-3-hexen-1-ol, *l*-linalool, benzyl alcohol, phenethyl alcohol, benzaldehyde, anisaldehyde, ethyl palmitate, phenol, cresol (*o*-, *m*-, *p*-), 3,4-dimethoxyphenol, and 12 kinds of volatile acid were identified.

Apigenin, ursolic acid, β -sitosterol, campesterol, stigmasterol, β -sitosterol- β -D-glucoside, caffeic acid, *p*-hydroxybenzoic acid, *p*-coumaric acid, 3 kinds of fatty acid, and 17 kinds of normal paraffine were isolated from the steam distillation residue, as odorless components.

Keywords—*Paulownia tomentosa* STEUDEL; essential oil; apigenin; phenolic carboxylic acids; ursolic acid; phytosterols

キリ *Paulownia tomentosa* STEUDEL はゴマノハグサ科 Scrophulariaceae の植物で、5月下旬に開花期となり、花は芳香を有する。この植物の化学成分については、米一⁴⁾は樹皮より syringin を、高橋⁵⁾は葉部より ursolic acid を、また材より *d*-sesamin, paulownin を単離し報告している。

著者らはキリの花の香気についての検討を主目的として精油成分などの分析を行なった。新鮮なキリの花 7.5 kg のエーテルエキスを濃縮後、水蒸気蒸留し、精油 1.3 g を得た。これを Na₂CO₃ 溶液移行部、NaOH 溶液移行部、NaHSO₃ 溶液移行部、HCl 溶液移行部およびいずれの溶液にも移行しない中性部に分離し、揮発性酸 (A)、フェノール類 (B)、カルボニル化合物 (C)、塩基性物質 (D)、を得た。いずれの溶液にも移行しない中性部をシリカゲルカラムクロマトに付し、*n*-hexane 溶出部、benzene 溶出部、ether 溶出部に分画し、炭化水素類 (E)、エーテル・エステル類 (F)、アルコール類 (G) を得た。それぞれの分画物をガスクロマトグラフィー (GLC) に付し、主な化合物を GLC 分取し、赤外線吸収 (IR) スペクトル、核磁気共鳴 (PMR) スペクトル、質量スペクトル (MS) および GLC を用いて標品と比較同定した。なお、中性油の GLC を Fig. 1 に示した。

A はメチルエステルに導き、Fig. 2 に示した化合物を確認した。B からは phenol, cresol (*o*-, *m*-, *p*-) および 3,4-dimethoxyphenol を単離した。C からは benzaldehyde, anisaldehyde を確認した。D は含量が少ないので未だ検索を行っていない。E からは C₁₀H₂₀—C₃₁H₆₄ の直鎖状飽和炭化水素を確認し、F からは hydroquinone dimethyl ether, ethyl palmitate を G からは主成分の benzyl alcohol の他に 1-octen-3-ol, *cis*-3-hexen-1-ol, *l*-linalool, phenethyl alcohol を確認した。

1) 第 7 報: 栗原藤三郎, 菊地正雄, 東北薬科大学研究年報, 23, 69 (1976).

2) 日本薬学会 97 年会で発表, 東京, 1977 年 4 月.

3) Location: 4-4-1, Komatsushima, Sendai.

4) 米一⁴⁾ 亨, 沢田英夫, 薬誌, 79, 1226 (1959).

5) 高橋幸太郎, 田辺良久, 小林邦夫, 中川俊江, 薬誌, 83, 1101 (1963); K. Takahashi, T. Nakagawa, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 14, 641 (1966).

Fig. 1. Gas-Liquid Chromatogram of Neutral Volatile Oil

Column: 3% Silicone OV-17 on Chromosorb W(AW) (60—80 mesh), 3mm×2 m. Column temp.: 80—230° (5°/min). Carrier gas: N₂, 1.0 kg/cm²

1. <i>cis</i> -3-hexen-1-ol,	10. hydroquinone dimethyl ether
2. 1-octen-3-ol,	11. phenethyl alcohol,
3. benzaldehyde,	12. unknown,
4. phenol,	13. anisaldehyde,
5. <i>l</i> -linalool,	16. unknown,
6. <i>o</i> -cresol,	17. 3,4-dimethoxyphenol,
7. <i>p</i> -cresol,	20. ethyl palmitate,
8. <i>m</i> -cresol,	22. unknown,
9. benzyl alcohol,	14, 15, 18, 19, 21, 23—30:
	C ₁₅ H ₃₂ —C ₃₁ H ₆₄ .

Fig. 2. Gas-Liquid Chromatogram of Methyl Ester of Acidic Oil

Column: 3% Silicone OV-17 on Chromosorb W(AW) (60—80 mesh), 3 mm×2 m. Column temp.: 60—220° (5°/min). Carrier gas: N₂, 1.0 kg/cm²

1. methyl isovalerate,	7. methyl caprate,
2. methyl caproate,	8. methyl laurate,
3. methyl enanthate,	9. methyl myristate,
4. methyl caprylate,	10. methyl palmitate,
5. methyl benzoate,	11. methyl linoleate,
6. methyl pelargonate,	12. methyl linolenate.

次にエーテル抽出液を濃縮した際に析出した結晶 [I] は標品との同定により, apigenin であることを確認した。エーテル抽出液の水蒸気蒸留残渣の固形物からシリカゲルカラムクロマトで I および C₁₉H₄₀—C₃₅H₇₂ の直鎖状飽和炭化水素, ursolic acid[II], β -sitosterol[III], 高級脂肪酸 (palmitic acid, linoleic acid, linolenic acid) を得た。また III には少量の campesterol, stigmasterol が含まれていることを認めた。

水蒸気蒸留残渣の水液からは caffeic acid, *p*-hydroxybenzoic acid, *p*-coumaric acid を確認した。

エーテル抽出後のメタノールエキスからは β -sitosterol- β -D-glucoside を単離し, 標品と同定し確認した。

以上がキリの花から確認された成分であるが, この花の芳香は hydroquinone dimethyl ether, 3,4-dimethoxyphenol, *l*-octen-3-ol, *l*-linalool などによるところが大であると考えられる。

実験の部

融点はすべて未補正。PMR は 60 MHz で測定し, 内部標準に tetramethylsilane を使用した。GLC は島津製 GC-6A 型を使用し, 次の条件下で行った。Condition A: column; 3% Silicone OV-17 on Chromosorb W(AW) (60—80 mesh), 3 mm×2 m. Carrier gas; N₂, 1.0 kg/cm². Detector; FID. Condition B: 3% Silicone SE-52 on Chromosorb W(AW) (60—80 mesh), 3 mm×2 m. Carrier gas; N₂, 1.0 kg/cm². Detector; FID. GC-MS は日立製 RMU-6MG 型を使用し, Ionizing voltage: 20 eV, Accelerating voltage: 3.2 kV, column: 3% Silicone OV-17 on Chromosorb W(AW) (60—80 mesh); 3 mm×2 m. Carrier gas: He, 1.0 kg/cm² の条件下で測定した薄層クロマトグラフィー (TLC) は silica gell (和光純薬製, ワコゲル B-5) を用い, フラボノイドは acetone-*n*-hexane(2:3), トリテルペノイドは benzene-AcOEt(3:2), CHCl₃-MeOH(19:1), ステロールは benzene-AcOEt (7:3), ステロール配糖体は CHCl₃-MeOH (17:3) でそれぞれ展開した。

精油の分離 1976 年 5 月下旬に仙台市近郊で採集したキリの花 7.5 kg を採集直後エーテルで冷浸し数回くり返し抽出。エーテル溶液を濃縮後水蒸気蒸留に付し, 留出液を食塩で飽和しエーテルで振盪。エーテル溶液を無水 Na₂SO₄ で乾燥後溶媒を留去し, 精油 1.3 g (0.02%) を得た。これを Na₂CO₃ 溶液, NaOH 溶液, NaHSO₃ 溶液, HCl 溶液で順に振盪分離し, 揮発性酸 0.1 g, フェノール類 0.1 g, カルボニル化合物 0.1 g,

塩基性物質の微量を得た。いずれの溶液にも移行しない中性部をシリカゲルカラムクロマトに付し, *n*-hexane, benzene, ether の順で溶出分離し, 炭化水素類 0.1 g, エーテル・エステル類 0.1 g, アルコール類 0.8 g を得。それぞれの分画物を GLC 分取し, 分取品を IR, MS, GLC で標品と直接同定し以下の化合物を確認した。

cis-3-Hexen-1-ol 青葉臭の無色液。Anal. Calcd. $C_6H_{12}O$: C, 71.95; H, 12.08. Found: C, 71.89; H, 12.14. MS *m/e*: 100 (M^+), 82 ($M^+ - H_2O$), 67, 65, 41. IR ν_{max}^{COI} cm^{-1} : 3640, 3400—3200, 1055 (OH); 1645 (C=C); 1375 (CH_3).

1-Octen-3-ol 芳香性無色油。Anal. Calcd. $C_8H_{16}O$: C, 74.94; H, 12.58. Found: C, 75.01; H, 12.64. MS *m/e*: 110 ($M^+ - H_2O$), 99, 85, 81, 72, 57 (base peak), 43, 29. IR ν_{max}^{COI} cm^{-1} : 3610, 3500—3300 (OH); 3080, 1635, 995, 925 ($CH_2=CH-$); 1380 (CH_3).

l-Linalool 芳香性無色油。Anal. Calcd. $C_{10}H_{18}O$: C, 77.86; H, 11.76. Found: C, 77.92; H, 11.78. MS *m/e*: 136 ($M^+ - H_2O$), 121, 93, 71, 69, 55, 43, 41. IR ν_{max}^{COI} cm^{-1} : 3610, 3550—3200, 1010 (OH); 3080, 1000, 925 ($CH_2=CH-$).

Benzyl Alcohol 芳香性無色油。Anal. Calcd. C_7H_8O : C, 77.75; H, 7.46. Found: C, 77.70; H, 7.44. MS *m/e*: 108 (M^+), 107, 91, 79 (base peak), 77. IR ν_{max}^{COI} cm^{-1} : 3620, 3500—3250, 1020 (OH); 3090, 3070, 3040, 2000—1660, 1500, 700 (mono-substituted benzene).

Phenethyl Alcohol 芳香性無色油。Anal. Calcd. $C_8H_{10}O$: C, 78.65; H, 8.25. Found: C, 78.70; H, 8.29. MS *m/e*: 122 (M^+), 92, 91 (base peak). IR ν_{max}^{COI} cm^{-1} : 3620, 3500—3200, 1050 (OH); 3100—3000, 2000—1660, 1600, 1490, 700 (mono-substituted benzene).

Hydroquinone Dimethyl Ether 芳香性無色結晶。mp 56°. Anal. Calcd. $C_8H_{10}O_2$: C, 69.54; H, 7.30. Found: C, 69.50; H, 7.36. MS *m/e*: 138 (M^+ , base peak), 123, 95. IR ν_{max}^{COI} cm^{-1} : 3100—3000, 1590, 1500 (phenyl); 3000, 2950, 2900, 2830, 1455, 1230, 1180, 1110, 1050 (OCH_3).

Benzaldehyde 芳香性無色油。Anal. Calcd. C_7H_6O : C, 79.22; H, 5.70. Found: C, 79.28; H, 5.69. MS *m/e*: 106 (M^+), 105 ($M^+ - 1$), 77 (base peak). IR ν_{max}^{COI} cm^{-1} : 1700 (CHO); 3100—3000, 1595, 1585 (phenyl).

Anisaldehyde 芳香性無色油。Anal. Calcd. $C_8H_8O_2$: C, 70.57; H, 5.92. Found: C, 70.52; H, 5.88. MS *m/e*: 136 (M^+), 135 ($M^+ - 1$, base peak), 107, 92, 77. IR ν_{max}^{COI} cm^{-1} : 1690 (CHO); 1595, 1575, 1505 (phenyl).

Ethyl Palmitate 無色油。Anal. Calcd. $C_{18}H_{36}O_2$: C, 75.99; H, 12.76. Found: C, 76.13; H, 12.80. MS *m/e*: 284 (M^+), 241, 239, 157, 143, 101, 88 $\left(\begin{array}{c} HO^+ \\ | \\ H_2C - C - OCH_2CH_3, \text{ base peak} \end{array} \right)$, 83, 73, 61, 57, 43. IR ν_{max}^{COI} cm^{-1} : 1735, 1180 (ester).

Phenol 刺激臭無色結晶。mp 40—41°. Anal. Calcd. C_6H_6O : C, 56.57; H, 6.43. Found: C, 56.65; H, 6.40. MS *m/e*: 94 (M^+ , base peak), 66, 65; IR ν_{max}^{COI} cm^{-1} : 3600, 3500—3150, 1180 (OH); 3100—3000, 2000—1660, 1590, 1490, 690 (mono-substituted benzene).

Cresol 刺激臭無色液。Anal. Calcd. C_7H_8O : C, 77.75; H, 7.46. Found: C, 77.80; H, 7.50. MS *m/e*: 108 (M^+ , base peak), 107, 90, 79, 77. IR ν_{max}^{COI} cm^{-1} : 3600, 3550—3200 (OH); 3100—3000, 2000—1660, 1580, 1485 (phenyl). GLC: *o* 体は condition A で, *m* 体および *p* 体は dinonyl phthalate 6% + H_2PO_4 1% on Chromosorb W (60—80 mesh), 3 mm × 3 m の条件下で同定。

3,4-Dimethoxyphenol 芳香性無色液。Anal. Calcd. $C_8H_{10}O_3$: C, 62.32; H, 6.54. Found: C, 62.44; H, 6.49. MS *m/e*: 154 (M^+), 139 (base peak), 111. IR ν_{max}^{COI} cm^{-1} : 3540, 1200 (phenolic OH); 1590, 1500 (phenyl); 3000, 2950, 2900, 2850, 1455, 1235, 1155, 1050 (OCH_3). PMR (in CCl_4) δ : 3.64 (3H, singlet, $-OCH_3$), 3.75 (3H, singlet, $-OCH_3$), 5.39 (1H, broad, aromatic OH), 6.15 (1H, double doublet, $J=8.0$; 3.0 Hz, aromatic 6-H), 6.37 (1H, doublet, $J=3.0$ Hz, aromatic 2-H), 6.59 (1H, doublet, $J=8.0$ Hz, aromatic 5-H).

1,3,4-Trimethoxybenzene; 3,4-dimethoxyphenol を $(CH_3)_2SO_4$ および NaOH を用いてメチル化。MS *m/e*: 168 (M^+ , base peak), 153, 125. PMR (in CCl_4) δ : 3.62 (3H, singlet, $-OCH_3$), 3.66 (3H, singlet, $-OCH_3$), 3.70 (3H, singlet, $-OCH_3$), 6.18 (1H, double doublet, $J=8.0$; 3.0 Hz, aromatic 6-H), 6.33 (1H, doublet, $J=3.0$ Hz, aromatic 2-H), 6.63 (1H, doublet, $J=8.0$ Hz, aromatic 5-H). 本品は 1,3,4-trihydroxybenzene から誘導した標品と MS, PMR, GLC (condition A, column temp; 170°, t_R 7.5 min) で同定。

Acetyl-3,4-dimethoxyphenol; 3,4-dimethoxyphenol を Ac_2O , pyridine でアセチル化。PMR (in CCl_4) δ : 2.20 (3H, singlet, CH_3COO-), 3.69 (3H, singlet, $-OCH_3$), 3.70 (3H, singlet, $-OCH_3$), 6.59 (1H, doublet, $J=8.0$ Hz, aromatic 5-H), 6.62 (1H, doublet, $J=8.0$; 3.0 Hz, aromatic 6-H), 6.67 (1H, doublet, $J=3.0$ Hz, aromatic 2-H). GLC (condition A, column temp; 150°, t_R 14.0 min).

酸性油成分 酸性油をエーテル中 CH_2N_2 と反応後, SiO_2 カラムクロマト (solvent system; ether-*n*-hexane (1:4)) で精製後, 主な化合物は GLC 分取品の IR, MS, GLC で標品と比較。含有量の少ない化合物は GLC-MS の t_R , fragment ion peak で比較し, 以下の物質を確認。Methyl isovalerate, methyl caproate, methyl enanthate, methyl caprylate, methyl benzoate, methyl pelargonate, methyl caprate, methyl laurate, methyl myristate, methyl palmitate, methyl linoleate, methyl linolenate. 水蒸気蒸留残渣からは多量の

methyl palmitate, methyl linoleate, methyl linolenate を確認.

炭化水素 GLC-MS に付し, fragment ion peak のパターンより以下の直鎖状飽和炭化水素を確認. $C_{19}H_{40}$, $C_{20}H_{42}$, $C_{21}H_{44}$, $C_{22}H_{46}$, $C_{23}H_{48}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{25}H_{52}$, $C_{26}H_{54}$, $C_{27}H_{56}$, $C_{28}H_{58}$, $C_{29}H_{60}$, $C_{30}H_{62}$, $C_{31}H_{64}$. 水蒸気蒸留残渣からはこれらの他に $C_{32}H_{66}$, $C_{33}H_{68}$, $C_{34}H_{70}$, $C_{35}H_{72}$ を確認.

Apigenin [I] エーテルエキスを濃縮し, 析出する結晶をろ取り 6.2 g を得. 含水 EtOH から再結晶. 淡黄色結晶. mp 347—348°. $FeCl_3$ 反応: 陽性. $Mg-HCl$ 反応: 陽性. *Anal.* Calcd. $C_{15}H_{10}O_5$: C, 66.67; H, 3.73. Found: C, 66.59; H, 3.82. 本化合物は IR, UV, TLC で標品と同定.

Ursolic Acid [II] 水蒸気蒸留残渣の固形物質 (50.0 g) の 5 g を SiO_2 カラムクロマトに付し, $CHCl_3$ -MeOH (19:1) 溶出部より無色結晶 15 mg を得. MeOH から再結晶. mp 287—289°. Liebermann-Burchard 反応: 陽性. *Anal.* Calcd. $C_{30}H_{48}O_3$: C, 78.89; H, 10.59. Found: C, 78.95; H, 10.47. 本化合物は標品と IR, TLC で同定. またメチルエステルの PMR, メチルエステル・アセタートの GLC も標品のそれらに一致.

β -Sitosterol [III] 水蒸気蒸留残渣固形物質の 5 g を SiO_2 カラムクロマトに付し, benzene-AcOEt (7:3) 溶出部より無色結晶 23 mg を得. MeOH より再結晶. mp 136—139°. Liebermann-Burchard 反応: 陽性. *Anal.* Calcd. $C_{29}H_{50}O$: C, 84.01; H, 12.40. Found: C, 83.98; H, 12.44. MS *m/e*: 414 (M^+). GLC (condition B, Column Temp; 280°): peak 1 (campesterol, 5%); t_R 27.0 min, peak 2 (stigmasterol, 10%); t_R 27.0 min, peak 3 (β -sitosterol, 85%); t_R 31.0 min. peak 1, peak 2, peak 3, の化合物は標品の t_R に一致.

β -sitosterol- β -D-glucoside [IV] エーテル抽出後 MeOH で抽出し褐色粘稠性物質 74.5 g を得. この 5 g を SiO_2 カラムクロマトに付し, $CHCl_3$ -MeOH (17:3) 溶出部より無色結晶 25 mg を得. MeOH から再結晶. mp 297—300°. Liebermann-Burchard 反応: 陽性. *Anal.* Calcd. $C_{35}H_{60}O_6$: C, 72.87; H, 10.48. Found: C, 72.81; H, 10.52. 本化合物は標品と IR, TLC で同定し一致. テトラアセタートの PMR は標品のそれに一致.

加水分解反応: 5% HCl -MeOH で処理し, 非糖部を標品の β -sitosterol と同定し一致. 水層からは PPC (paper; Toyo Roshi Paper No. 51, solvent system; BuOH-AcOH- H_2O (4:1:2), coloring reagent; aniline phthalate, $R_f=0.18$) および GLC (tetramethylsilyl 誘導体, condition B, column temp.; 200°. peak 1 (α -glucose); t_R 9.5 min; peak 2 (β -glucose); t_R 13.2 min) で標品と同定し glucose を確認.

フェノール性カルボン酸の分離 水蒸気蒸留残渣の水液を濃縮後, エーテルで振盪し, 黄色抽出物 1.2 g を得. 再結晶および SiO_2 カラムクロマト (acetone-*n*-hexane (2:3)) で溶出分離し, 化合物 V 0.7 g および VI と VII の混合物 0.2 g に分離.

Caffeic Acid [V] V を含水アルコールから再結晶. mp 195°. $FeCl_3$ 反応: 陽性. *Anal.* Calcd. $C_9H_8O_4$: C, 60.00; H, 4.44. Found: C, 59.94; H, 4.65. 本化合物は標品と IR, UV, TLC および混融試験により同定.

***p*-Hydroxybenzoic Acid [VI] および *p*-Coumaric Acid [VII]** VI と VII の混合物を Ac_2O , 濃硫酸でアセチル化後 CH_2N_2 でメチルエステルとし, SiO_2 カラムクロマト (benzene-AcOEt (9:1)) に付し, mp 63° の物質 (VI-Ac-Me) と mp 72° の物質 (VII-Ac-Me) を分離. TLC (plate; silica gel, solvent system; benzene, coloring reagent; H_2SO_4 , R_f (VI-Ac-Me)=0.30, R_f (VII-Ac-Me)=0.25, GLC (condition B, column temp.: 180°. VI-Ac-Me: t_R 3.6 min, VII-Ac-Me: t_R 10.0 min), MS *m/e* (VI-Ac-Me: 194(M^+), 152, 121 (base peak), 93, 92, 43. VII-Ac-Me: 220(M^+), 178 (base peak), 147, 91, 43) および混融試験で標品と比較同定.