

# 水府葉たばこの香気成分に関する研究

1 9 8 2

高 木 義 和

# 目 次

|  |    |
|--|----|
| 緒 言 .....  | 1  |
| 第 I 章 水府葉たばこの微量香気成分 .....  | 6  |
| I・1 実験材料および方法 .....  | 6  |
| I・1・1 水府葉たばこ .....   | 6  |
| I・1・2 水府葉たばこ香気成分の抽出 .....  | 9  |
| I・1・3 水府葉たばこより水蒸気蒸留中性画分の調製 .....   | 11 |
| I・1・4 水蒸気蒸留中性画分の分画および各区分の官<br>能特性 .....  | 15 |
| I・1・5 機器分析 .....   | 16 |
| I・2 実験結果と考察 .....  | 19 |
| I・2・1 水蒸気蒸留中性画分の構成成分 .....   | 23 |
| I・2・1・1 Fraction - 1 ~ 10 の内容成分 .....  | 23 |
| I・2・1・2 Fraction - 11 の内容成分 .....  | 24 |
| I・2・2 水蒸気蒸留中性画分の構成成分のまとめ .....   | 26 |
| 第 II 章 水府葉たばこの新規な香気成分 .....  | 36 |
| II・1 Fraction - 11 より単離・同定した新規な香気成分 .....  | 36 |
| II・1・1 1,4-Epoxy-2,10-dihydroxy-7-<br>isopropyl-4-methyl-5 <i>E</i> -undecenes<br>( 49, 50 ) の構造 .....                         | 37 |
| II・1・2 8,9-Dehydrotheaspirone ( 36 ) の構造 .....   | 43 |
| II・1・3 8,9-Dihydro-8,9-dihydromegastig-<br>matrienones ( 31, 32 ) の構造 .....  | 45 |
| II・1・4 ( 3 <i>S</i> , 5 <i>R</i> , 6 <i>S</i> , 9 <i>ξ</i> ) -5,6-<br>Dihydro-3-hydroxy-5,6-epoxy-<br>β-ionol ( 33 ) の構造 ..... | 50 |
| II・1・5 3-Hydroxyactinidol ( 35 ) の構造 .....   | 52 |

|         |  |    |
|---------|--|----|
| II・1・6  | 5, 6-Dihydro-5 $\alpha$ -hydroxy-3 $\beta$ , 6 $\beta$ -<br>epoxy- $\beta$ -ionol ( 34 ) の構造 | 54 |
| II・2    | Fraction-11 以外の区分より 単離・同定した新規<br>な香気成分   | 58 |
| II・2・1  | Cembrene ( 51 ) の単離と同定   | 58 |
| II・2・2  | Phytuberol ( 68 ) および 2, 3-Dihydro-<br>2-methoxyphytuberols ( 69, 70 ) の単離<br>と同定            | 60 |
| II・2・3  | その他の新規な化合物 ( 47, 60, 61, 28 ) の<br>構造  | 62 |
| II・3    | 生葉より単離・同定した新規な脂肪族アルデヒド<br>( 106, 105, 104 )  | 63 |
| II・4    | 実験の部   | 64 |
| II・4・1  | 化合物 49, 50   | 64 |
| II・4・2  | 化合物 36   | 67 |
| II・4・3  | 化合物 31, 32   | 68 |
| II・4・4  | 化合物 33   | 69 |
| II・4・5  | 化合物 35   | 72 |
| II・4・6  | 化合物 34   | 73 |
| II・4・7  | 化合物 51   | 74 |
| II・4・8  | 化合物 68, 69, 70   | 75 |
| II・4・9  | 化合物 47, 60, 61, 28   | 76 |
| 第 III 章 | 水府葉たばこ香気の生成過程の解析   | 78 |
| III・1   | 実験材料および方法  | 78 |
| III・1・1 | 水府葉たばこの栽培と乾燥   | 78 |
| III・1・2 | 水蒸気蒸留中性画分の分析   | 79 |
| III・2   | 実験結果と考察  | 83 |

|       |                            |     |
|-------|----------------------------|-----|
| Ⅲ・２・１ | 水蒸気蒸留中性画分のステージ間の变化         | 83  |
| Ⅲ・２・２ | 主成分分析による103種のピークの変動の<br>解析 | 85  |
| Ⅲ・２・３ | 水府葉たばこ香気の発現                | 88  |
| 第Ⅳ章   | まとめ                        | 94  |
| 謝 辞   |                            | 99  |
| 引用文献  |                            | 100 |

|       |
|-------|
| 略 語 表 |
|-------|

|                      |                                    |
|----------------------|------------------------------------|
| CD                   | Circular dichroism                 |
| CW                   | Continuous wave                    |
| EI                   | Electron impact ionization         |
| FI                   | Field ionization                   |
| FID                  | Hydrogen flame ionization detector |
| FT                   | Fourier transform                  |
| GC                   | Gas chromatography                 |
| IR                   | Infrared                           |
| LIS                  | Lanthanide-induced shift           |
| MS                   | Mass spectrometry                  |
| NMR                  | Nuclear magnetic resonance         |
| $^{13}\text{C}$ -NMR | $^{13}\text{C}$ Magnetic resonance |
| $^1\text{H}$ -NMR    | Proton magnetic resonance          |
| TCD                  | Thermal conductivity detector      |
| UV                   | Ultraviolet                        |

## 緒 言

たばこは酒、茶およびコーヒーとならぶ代表的な嗜好品で、コロンブスの新大陸発見を契機に欧州に紹介され、やがて世界に普及した。この魅力的な植物に多くの研究者が興味を抱き、たばこに関する種々の研究が行なわれてきた。たとえば、Chemical Abstractsにおいて索引見出し語である「TOBACCO」をキーワードに持つ文献は1967年以後12,000件余りが収録されている。<sup>101~104)</sup>

たばこ成分の中で最も大きな生理作用を持つのは nicotine で、末梢自律神経系の神経節に作用し興奮を伝える。その生理作用は acetylcholine の場合と異なり脱分極の状態が持続するため、初期興奮次いで抑制という二相性の効果であることが知られている。<sup>105)</sup> しかしたばこの魅力が nicotine ならばかみたばこ (chewing tobacco) として直接摂取すればよく、喫煙する必要はない。従って、たばこにより得られる満足感<sup>106)</sup>は nicotine の生理作用とともに、喫煙の際に感じるたばこの香りと味に深くかかわっている。特に低ニコチン、低タールのいわゆる軽い製品たばこの増加に伴って、この香嗅味の果す役割は一層重要になっている。

近年、製品たばこには香嗅味の多様性が要求されてきている。また低タール製品を目的として無機成分を主体とするたばこ原料など、種々の新しい人工の素材の開発が進められており、それらに香嗅味を付与する技術が試行されている。さらに劣質な葉たばこの香嗅味を改善する効果的な手法も望まれている。これら香嗅味に関する諸問題を解決することは現在のたばこ産業にとって重要な研究課題である。

香嗅味成分に関する初期の研究は Thomas <sup>1)</sup> (1899), Shumk <sup>2,3)</sup> (1929), Pjatnitsky <sup>4)</sup> (1935) らにより葉たばこの精油成分の研究として開始されたが、数種の低級脂肪酸が見出されたにとどまった。その後 Sabetay <sup>5,6)</sup> ら (1948) がアルジェリア産葉たばこより  $\beta$ -methylvaleric acid を単

離し、これが葉たばこの香嗅味成分として報告された<sup>47)</sup>最初の化合物である。

Rowlandら<sup>7, 10)</sup> (1956, 1957) は鎖状イソプレン骨格からなる炭素数45の solanesol と炭素数20の neophytadiene を報告した。それらは黄色種葉たばこの主要な構成成分<sup>7~10)</sup>であり、香嗅味成分<sup>11~13)</sup>であった。大西ら (1958) は葉たばこの香嗅味に関する成分を研究し、61種の化合物を単離、構造を決定した。

1960年代の初期には約380種の化合物が見出され<sup>14)</sup>、特に重要な二種の化合物が報告された。1種は Giles ら<sup>15, 16)</sup> (1961) がトルコ葉たばこから得た  $\alpha$ -,  $\beta$ -levantenolide である。これはのちに Colledge ら<sup>48)</sup> により報告された abienol をはじめとする一群のラブダノイドの最初の発見<sup>26, 51)</sup>であった。もう1種の重要な化合物は Roberts ら<sup>17)</sup> (1962) によりバーレー種葉たばこ<sup>\*</sup>から見出された、特異な14員環構造を有する  $\alpha$ -,  $\beta$ -2, 7, 11-thunbergatrien-4, 6-diol である。この化合物は生葉において含量が1~3% (乾物重)<sup>48, 87, 88)</sup>に達し、表面に密生している毛茸より分泌される<sup>21)</sup>ことが報告された。この関連化合物はサンバーガノイドと総称され、現在までに30種以上が見出されている<sup>45, 52)</sup>。その後、香気成分として炭素数13のテルペノイドケトンである solanone<sup>19)</sup> が明らかになってきた。炭素数はイソプレン則にあてはまらないが、福澄ら<sup>20)</sup> (1967) はそのイソプロピル基がサンバーガノイドと同じ(S)配置であることを確認したことから、solanone はサンバーガノイドの酸化分解物と考えられた。これらの化合物は60種<sup>45, 52)</sup>近く報告されている。

1968年までに1000種を上回る化合物が明らかになり<sup>22)</sup>、この頃から分析機器の進歩を背景に、微量香気成分の研究が始まった。金子ら (1968) はマニラ葉たばこより dihydroactinidiolide<sup>23)</sup> (2 ppm) および tetrahydroactinidiolide<sup>24)</sup> (trace) を単離した。これらは葉たばこ香気成分に特徴的なカロチノイド関連化合物である。その関連化合物として、3-hydroxy- $\beta$ -damascone<sup>25)</sup>、megastigmatrienones<sup>27)</sup>、 $\beta$ -damascone<sup>32)</sup>、

---

\* 葉たばこは貯蔵・熟成後の乾燥したたばこ葉を意味する。

そして<sup>32)</sup>  $\beta$ -damascenone などを初め、80余種が明らかとなつてきた。<sup>45, 52)</sup>

Roberts<sup>18)</sup>ら(1972), Demole<sup>33, 34)</sup>ら(1972), 藤森<sup>38~41)</sup>ら(1976)はバーレー種葉たばこの揮発性成分の検索を行ない、それぞれ105種、215種、88種の化合物を同定した。中馬<sup>46~47)</sup>ら(1977)はトルコ葉たばこの酸性部から93種の化合物を同定した。現在までにGC-MS等により900種を上回る微量香氣成分が同定されている。<sup>45, 52)</sup>このような一連の研究を通して、i)炭素数9~13のカロチノイド分解物、ii)2種のジテルペノイド(サンバーガノイドとラブダノイド)およびその分解物が香興味に対して密接に関連していることがわかってきた。

さらにたばこ種によるジテルペノイドの生産性の違いが明らかにされてきた。すなわち、<sup>49)</sup>黄色種とバーレー種葉たばこはサンバーガノイドのみを生産し、<sup>15, 70)</sup>オリエント種と<sup>25)</sup>葉巻種葉たばこはサンバーガノイドとラブダノイドを生産することが明らかとなった。

日本における在来種葉たばこはバーレー種葉たばこと同じ空気乾燥タイプの葉たばこである。在来種葉たばこの中でも第1在来種は香料の添加なしで十分な香氣を発現し、「きざみたばこ」として製品化されていたように、たばこ産業上他に類をみないすぐれた性質を有していた。しかし、葉たばことして、その生産性が低いためにすでに耕作は中止され、従つて、その香氣に関する化学的解析はなされていなかった。そこで著者は、第1在来種葉たばこの中でも香氣の豊かな水府葉たばこを選び、香氣成分に関する化学的な研究を試みた。

葉たばこ香氣は多数の香氣成分の微妙な量的バランスによりはじめて発現し、しかも喫煙の際の熱分解もこれに関与する。このようにたばこの香氣発現には複雑な過程が存在するため、現在までの香氣成分に関する知見をもつてしても、葉たばこ香氣を完全に再現するには至っていない。そこで本研究では、水府葉たばこ香氣が水蒸気蒸留中性画分として得られることを官能検査により確認し、I)水蒸気蒸留中性画分を構成する微量香氣



成分の単離と同定，Ⅱ) 水府葉たばこの特徴的香気を発現する化合物の解明，Ⅲ) 水府葉たばこ香気の生成過程の解析を行ない，水府葉たばこ香気発現に関する総合的な知見を得ることを目的とした。

本論文の概要は以下のものである。

第Ⅰ章 水府葉たばこの香気成分の抽出法について検討したところ，メタノール抽出物のエーテル可溶水蒸気蒸留中性画分が水府葉たばこの香気を発現することがわかった。そこで，水府葉たばこ300Kgより抽出した水蒸気蒸留中性画分をシリカゲルカラムによりFraction-1～11に分画したところ，水府葉たばこの特徴的香気はFraction-11に存在した。

Fraction-11をはじめとして，各区分の構成成分を検討し，その結果，カロチノイド分解物36種，サンバガノイド関連化合物25種，テルペノイド21種，芳香族化合物・脂肪酸エステルなど16種，合計98種の化合物の存在を確認・同定した。

第Ⅱ章 この研究によって明らかにした19種の新規な化合物の単離と構造決定についてのべる。水府葉たばこの特徴的香気が存在したFraction-11から8種の化合物を単離したが，中でもカロチノイド分解物である5,6-dihydro-5 $\alpha$ -hydroxy-3 $\beta$ ,6 $\beta$ -epoxy- $\beta$ -ionolが水府葉たばこの特有の香気に強くかかわっていた。他の区分からは，cembreneおよびphytuberolを含む8種の化合物を単離した。その他に生葉から3種の脂肪族アルデヒドを単離した。

第Ⅲ章 水府葉たばこ香気は，空気乾燥，貯蔵・熟成期間中に生成する。そこで，この期間中の水蒸気蒸留中性画分の変動を，キャピラリーガスクロマトグラムによるピークの変動として検討した。ピーク変動の傾向を，主成分分析およびクラスター分析を用いて解析し，水府葉たばこ香気の生成について統計的な考察を行なった。その結果，水府葉たばこ香気的主要

部は、空気乾燥、貯蔵・熟成中に変動が少なく量的に多いサンバガノイドなどを主体とし、それに貯蔵・熟成中に増加するカロチノイド分解物が加わって成立していた。さらに、脂肪族アルデヒドなどが除かれてバランスのとれた水府葉たばこ香気が成立すると結論された。

## 第 I 章 水府葉たばこの微量香気成分

葉たばこ香気成分に関する研究はパーレー種<sup>18, 33, 41)</sup>、黄色種<sup>49)</sup>、オリエン  
ト種<sup>47)</sup>、葉巻種<sup>23)</sup>などについて報告されている。各栽培品種はそれぞれ特徴的  
な香気を有しており、すでにのべたように、900種を上回る微量香気成  
分が明らかにされている<sup>45, 52)</sup>。著者は水府葉たばこの抽出物、および抽出物の  
画分について官能検査を行ない、メタノール抽出物のエチルエーテル可溶  
中性部を水蒸気蒸留して得られた、水蒸気蒸留中性画分が水府葉たばこ香  
気を発現することを見出した。そこでこの画分をシリカゲルカラムで  
Fraction-1~11に分画し、その構成成分を明らかにした。水府葉たばこの  
特徴的香気を Fraction - 11 に認めたので、本区分における含有量 0.01  
ppm 以上の化合物すべてについてその構造を明らかにした。

### I・1 実験材料および方法

#### I・1・1 水府葉たばこ

タバコは Solanaceae (ナス科) *Nicotiana* に属する植物である。  
*Nicotiana* 属 66 種の内、栽培種のほとんどは *N. tabacum* で、ほかに  
*N. rustica* がある。*N. tabacum* は  $n = 24$  の異質倍数体を持ち、 $n =$   
 $12$  の野性種 *N. sylvestris* (♂) × *N. tomentosiformis* (♀) の交雑固定によ  
ると考えられている<sup>63)</sup>。*N. tabacum* の栽培品種は 1000 を越えるといわ  
れる。

葉たばこ収穫後の乾燥方法により次の 4 グループに分類される。すなわ  
ち、

- 1) 空気乾燥 (air-cured) 葉たばこ、
- 2) 日干乾燥 (sun-cured) 葉たばこ、
- 3) 加熱乾燥 (flue-cured) 葉たばこ、
- 4) 発酵 (fermented) 葉たばこ

である (表 I - 1)。

表 I - 1 栽培葉たばこの分類

|         |                      |
|---------|----------------------|
| 空 気 乾 燥 | 在来種葉たばこ<br>パーレー種葉たばこ |
| 日 干 乾 燥 | オリエント種葉たばこ           |
| 加 熱 乾 燥 | 黄色種葉たばこ              |
| 発 酵     | 葉巻種葉たばこ              |

在来種は収穫後、パイプハウスの中で原則として自然条件下で空気乾燥する。タバコ葉は1枚ずつ繩に編み込む（葉編み）場合と、幹のまま乾燥する（幹干し）場合がある。乾燥処理は製茶の場合と同様に内容成分の良化を目的としており、内容成分の変化を伴ってゆるやかに脱水を行なう。収穫したタバコ葉をまず黄変させ、さらに除々に脱水を続ける。褐色になるまで乾燥を続け中骨（葉主脈）の乾燥をもって終了する。これらの処理過程は普通の乾燥（drying）と区別してキュアリング（curing）と呼ばれる。在来種葉たばこは播種より収穫まで約4ヶ月、収穫から乾燥終了まで約2ヶ月を要する。乾燥終了後約2年間の貯蔵・熟成期間を経て、原料葉たばことして使用される。

在来種葉たばこは17世紀の初頭にポルトガル船により、種子で我国にもたらされた。同世紀後半には、日本各地に伝播した葉たばこが各地方に特有の栽培種を形成し、その結果日本各地に銘葉産地が確立した。在来種は使用目的により第1～第5在来種に分類される（表I-2）。なかでも、水府葉、指宿葉、出水葉、国分葉、丸葉といった第1在来種が代表的なもので、きざみたばこの香嗅味の中核となる原料として使用されてきた。きざみたばこは葉たばこのみで十分な香気を発現し、紙巻たばこのような香料の添加処理はされていなかった。第1在来種はそれぞれすぐれた香気を発現したが、生産性が極めて低かったため1957年より栽培を中止することになり、現在その保管量も次第に少なくなっている。最後の製品きざ

表 I - 2 在来種葉たばこ

|         | 種 類       | 主 な 産 地         |
|---------|-----------|-----------------|
| 第 1 在来種 | 水 府 葉     | 茨 城             |
|         | 指 宿 葉     | 鹿 児 島           |
|         | 出 水 葉     | 鹿 児 島           |
|         | 国 分 葉     | 鹿 児 島           |
|         | 丸 葉       | 鹿 児 島           |
|         | 垂 水 葉     | 鹿 児 島           |
| 第 2 在来種 | 備 中 葉     | 岡 山             |
|         | 松 川 葉     | 福 島             |
| 第 3 在来種 | 阿 波 葉     | 徳 島 ・ 香 川 ・ 愛 媛 |
|         | だ る ま 葉   | 栃 木             |
|         | 遠 州 葉     | 静 岡             |
| 第 4 在来種 | 南 部 葉     | 岩 手             |
| 第 5 在来種 | 白 遠 州 葉   | 長 野 ・ 新 潟       |
|         | 白 だ る ま 葉 | 全 国             |

みたばこである「きぎょう」の製造も1979年に打ち切られた。本研究では1975年の時点で入手可能であったものについて官能検査を行ない最も香気に富むものとして水府葉たばこを選び本研究を行なった。

水府葉たばこは、現在の茨城県久慈郡水府村を中心とする地方で栽培されてきた品種で慶長年間(1592~1615)にその起源を発する。水戸藩において品種および栽培法に改良が加えられて作り上げられた、特有の空気乾燥葉たばこ様香気を有する栽培種で、皇室献上用の御料たばこにも使用された。1968年まで葉たばこを1枚ずつ元の葉の形にのばした「のし葉」で生産されていたが、1970年に耕作が中止された。本研究では1968年産で保存状態の良かった本葉優等300kgを使用した。

## I・1・2 水府葉たばこ香気成分の抽出

水府葉たばこの香気成分の効果的抽出法を検討するため極性の異なる5種類の溶媒、*n*-ヘキサン、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、クロロホルム、メタノールを選び、抽出試験を行なった。水府葉たばこ刻み100gを各溶媒500mlで3回、常温で抽出した。抽出率は*n*-ヘキサン：8.3%，エチルエーテル：8.9%，イソプロピルエーテル：9.1%，クロロホルム：12.8%，メタノール：25.1%であった。各抽出物の香気は官能検査によって判定した。基準として香気に乏しいが、刺激・いやみのない白遠州葉たばこ（5在）を選び、その刻み100gに上記抽出物の1/10量を溶媒にとかして添加し、たばこ巻とした。このたばこ巻を専門パネル7名が喫煙することにより評価を行なった。評価に用いたコントロールは葉たばこに溶媒を添加したものとした。その結果、エチルエーテル、およびメタノール抽出物が水府葉たばこの香気を良く発現した。抽出残渣についてもたばこ巻として評価を行なったところ、メタノール抽出残渣に水府葉たばこ様香気は認められなかった。他の残渣には香気が残っており、特に*n*-ヘキサンの残渣に強く感じられた。

水府葉たばこ香気を発現したエチルエーテル、およびメタノール抽出物を常法により、エチルエーテル可溶の塩基性部、中性部、酸性部に分画した（図I-1）。各画分について前述と同様の方法で評価を行なった。結果を表I-3に示す。中性部が甘味を伴った在来種葉たばこ様の喫味と、水府葉たばこ特有の香気を示した。さらに中性部を水蒸気蒸留し、得られた画分について官能検査を行なったところ、水府葉たばこ特有の香気が認められた。

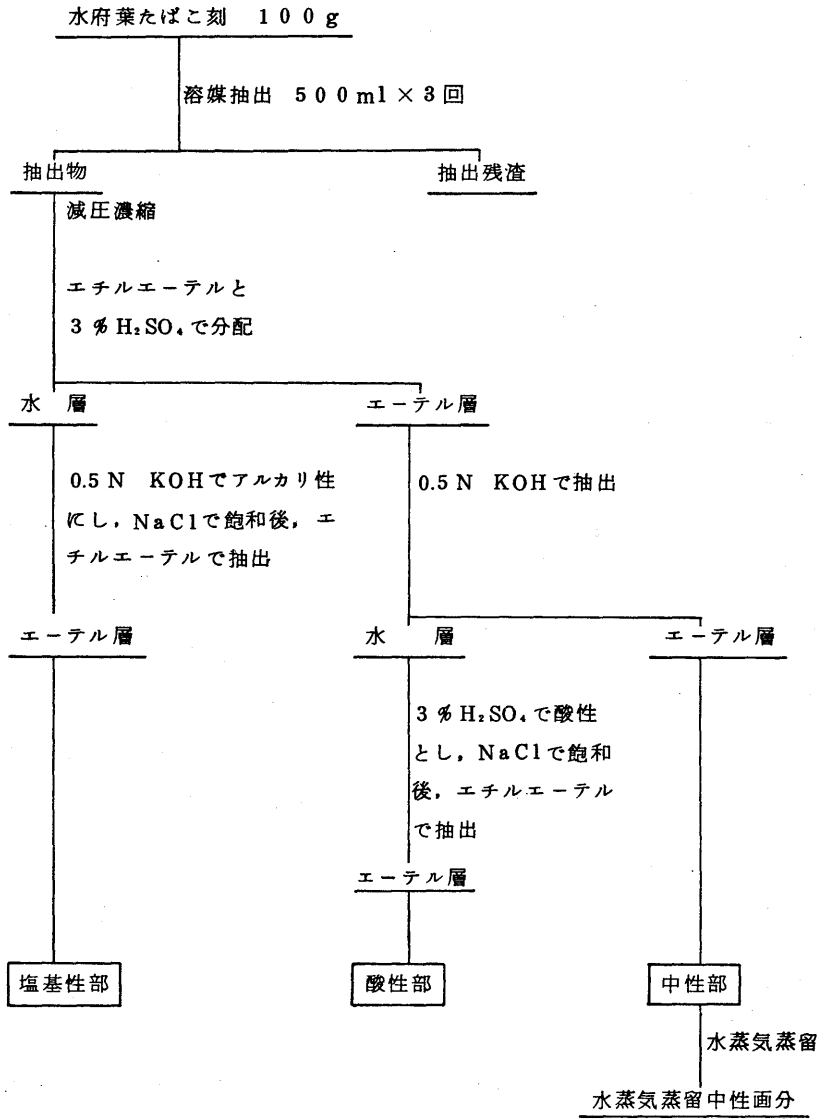


図 I - 1 水府葉たばこの抽出・分画

表 I - 3 各画分の官能検査

| 画 分       | 収 率 ( % ) |         | 官能検査結果                               |
|-----------|-----------|---------|--------------------------------------|
|           | メタノール     | エチルエーテル |                                      |
| 溶 媒 抽 出 物 | 2 5. 1    | 8. 3    | 水府葉たばこ様の<br>香気                       |
| 塩 基 性 部   | 1. 9      | 0. 1    | ソフトな香臭味<br>のみごたえあるが<br>刺激出る<br>ニコチン様 |
| 酸 性 部     | 0. 5      | 0. 1    | あせくさく在来種<br>的でない<br>オリエント種葉たばこ様      |
| 中 性 部     | 9. 2      | 7. 2    | 水府葉たばこ様の<br>香気<br>甘味，在来種葉た<br>ばこ様    |
| 水蒸気蒸留中性画分 | 0. 2      | 0. 2    | 強い香気，枯葉様<br>水府葉たばこ香気                 |

### I・1・3 水府葉たばこより水蒸気蒸留中性画分の調製

水蒸気蒸留中性画分を得るため水府葉たばこ 300 kg を使用しメタノール抽出を行なった。水府葉たばこから葉柄部を裁断除去し，スレッシング (threshing) により中骨を除いてラミナ (lamina) とした。得られたラミナ 150 kg を粉砕機で 0.5 ~ 1.0 cm 四方とし，450 liter のメタノールを使って，1 時間 50 °C で 3 回抽出した。抽出は 500 liter の容器の中に攪拌羽を持つ抽出機で行なった。遠心分離機で抽出液からラミナを除き，常圧で 300 liter に濃縮した。さらに減圧で濃縮してメタノールを完全に除去し，抽出物 38.5 kg を得た (図 I - 2)。



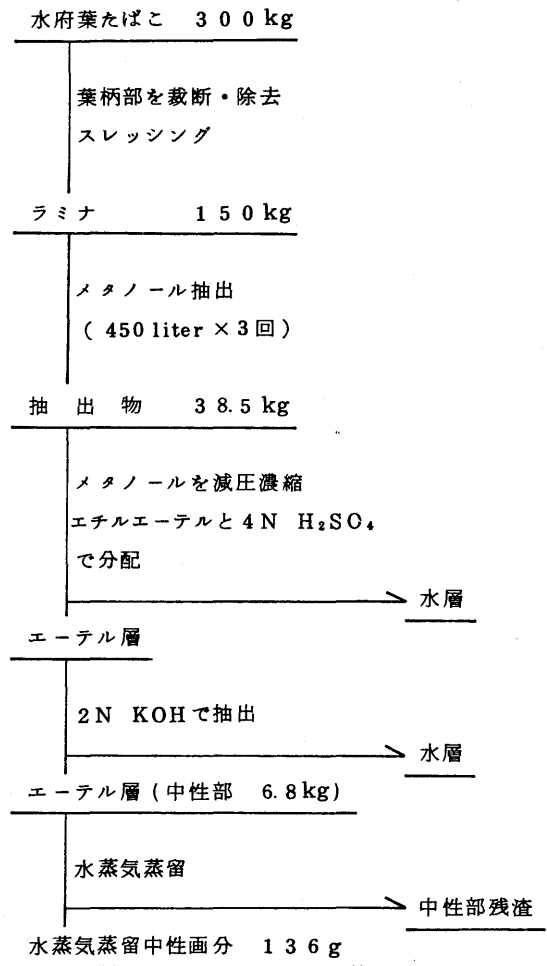


図 1 - 2 水蒸気蒸留中性画分の抽出

抽出物に約同重量の 4 N  $H_2SO_4$  を加え、pH 1 以下になるのを確認して、エチルエーテルで中性部および酸性部を抽出した。次にエーテル層を 2 N KOH で洗浄して中性部 6.8 kg を得た。中性部 200 g を水蒸気蒸留して 20 liter の留出液を得、食塩飽和後、エチルエーテルで抽出して水蒸気蒸留中性画分を得た。同様の操作を 3 4 回くり返し水蒸気蒸留中性画分 136 g (収率 0.045%) を得た。

本画分のガスクロマトグラムを図 I - 3 に示す。代表的な化合物としてサンバーガノイド分解物である solanone<sup>19)</sup>、カロチノイド分解物である megastigmatrienones<sup>27)</sup>、鎖状イソプレノイドの neophytadiene<sup>10)</sup> が認められた。

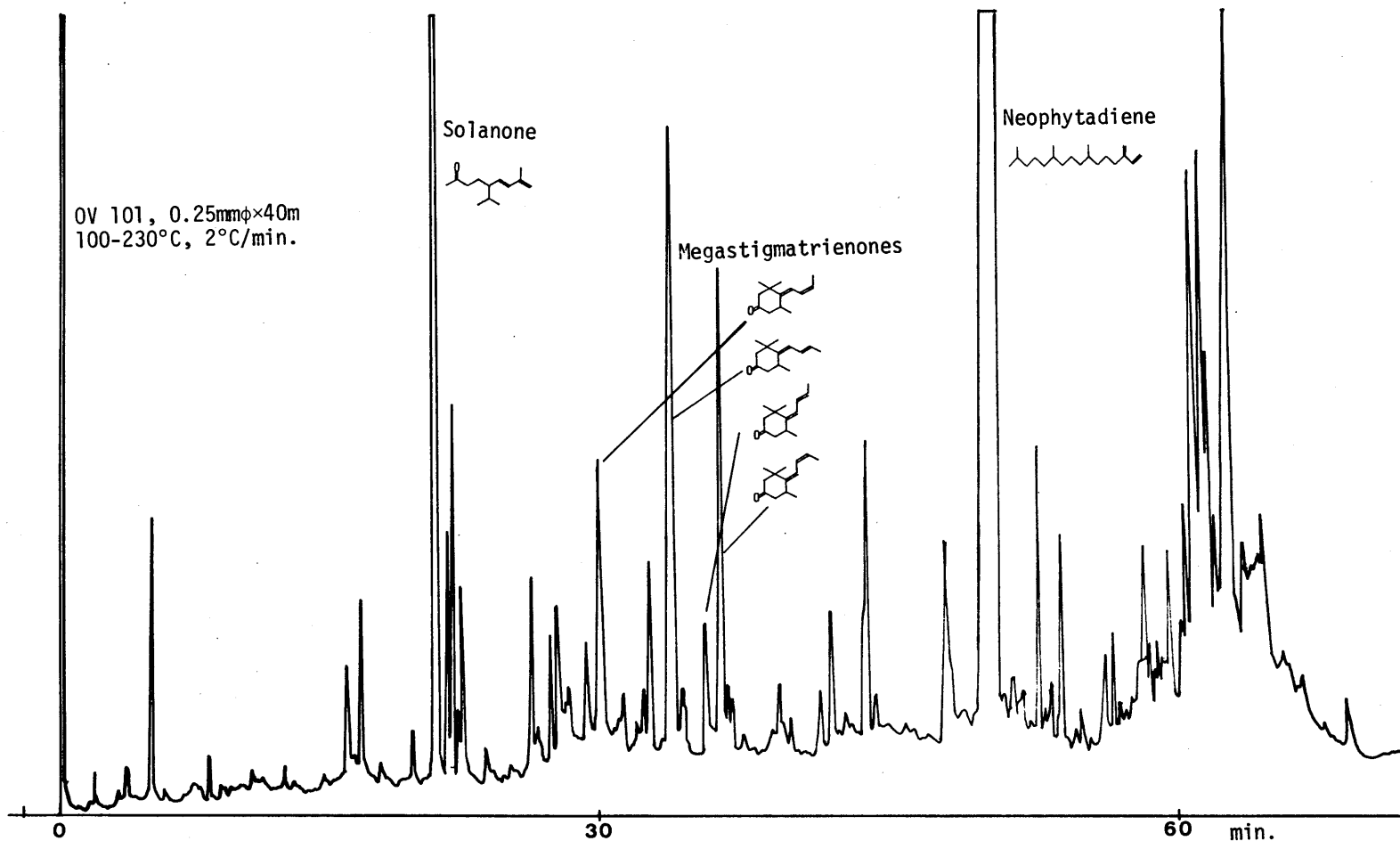
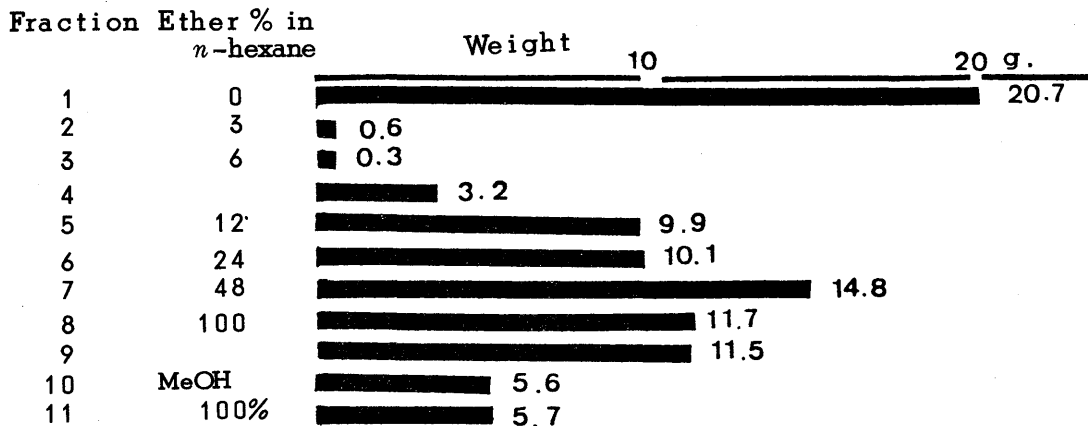


図 I - 3 水蒸気蒸留中性画分のガスクロマトグラム

### I・1・4 水蒸気蒸留中性画分の分画および各区分の官能特性

水蒸気蒸留中性画分の構成成分を検討するため、シリカゲルカラムにより11のフラクションに分画した(図I-4)。水蒸気蒸留中性画分の



図I-4 水蒸気蒸留中性画分のシリカゲルクロマトグラフィーによる分離

68gを約20倍量のシリカゲル(Mallinckrodt AR100, 1500g)を充填したカラム(10cmφ×70cm)上に添加し、各種成分を*n*-ヘキサンとエチルエーテルの混合溶媒で極性の低い順に溶出させた。混合溶媒のエチルエーテルの濃度は0, 3, 6, 6, 12, 24, 48, 100, 100%で、各濃度の溶媒は3literずつ使用した。さらにメタノール3literで流出させ前半の1.5literと後半の1.5literに分画した。本操作を2回行ない同じ極性の区分を合せた。

各区分の官能特性を明らかにするため、I・1・2項に述べたのと同様の方法で官能検査を行なった。結果を表I-4に示す。各区分ともたばこらしい香気を発現したが、空気乾燥葉たばこ様の香気がFraction-9~11に認められ、水府葉たばこ特有の香気はFraction-11に認められた。

表 I - 4 Fraction - 1 ~ 11 の官能検査

| Fraction | 官能検査結果                          |
|----------|---------------------------------|
| 1        | のみごたえがあり煙がなめらか                  |
| 2, 3     | 木様, 清涼感が出る                      |
| 4, 5     | 煙がなめらかになり甘味あり, ケトン様             |
| 6        | 花様香気, スパイシー                     |
| 7        | のみごたえ出るが少し辛い                    |
| 8        | 薄い清涼感がある                        |
| 9        | 甘味が出て吸いやすい<br>空気乾燥葉たばこ様         |
| 10       | グリーンな感じ, 甘味, 空気乾燥葉たばこ様,<br>花様香気 |
| 11       | 水府葉たばこ様香気<br>枯葉様                |

### I · 1 · 5 機器分析

本研究で使用した分析機器は以下のとおりである。

#### 1) 分取ガスクロマトグラフィー (分取 GC)

島津 GC - 7 APT (TCD)

日立 063 (TCD)

—条件—

カラム

ガラスカラム

2.5 mm  $\phi$   $\times$  1 m

2.5 mm  $\phi$   $\times$  1.5 m

2.5 mm  $\phi$   $\times$  2 m

3.0 mm  $\phi$   $\times$  2 m

|        |   |
|--------|---|
|        | 3.0 mm $\phi$ × 3 m   |
| キャリアガス | He, 60 ~ 30 ml / 分  |
| 注入部温度  | 250 ~ 280 °C  |
| 検知部温度  | 210 ~ 300 °C  |
| 注 入 量  | 0.5 ~ 5 $\mu$ l   |
| 充 填 剤  | FFAP 2, 5, 10 %<br>PEG 20M 5 %<br>OV 101 5, 10 %<br>SE 30 5 % |
| 担 体    | Chromosorb W<br>60 / 80 ~ 100 / 120 mesh                      |

微量の化合物を複雑な混合物中より単離するため TCD で検知したものを直接分取した。熱による変化を防ぐため TCD の設定温度は低くし（主として 210 ~ 230 °C），GC 内部の連結パイプはガラスライニングチューブを用いた。試料の注入はオンカラム方式で行なった。1 回あたり 100  $\mu$ g 程度を注入して分取を行ない，必要量を得るために本操作を 20 ~ 50 回繰り返した。TCD の出口のパイプに U 字型ガラス管（1 mm  $\phi$  × 20 cm）をテフロンチューブで接続し，エタノールドライアイスで冷却トラップした。テープヒーターで出口を保温し溶出物の凝縮を防いだ。

## 2) 分析用ガスクロマトグラフィー（GC）

### 充填カラム

島津 GC-5A (FID)

#### —条件—

|        |  |
|--------|--|
| カラム    | ガラスカラム<br>3 mm $\phi$ × 2 m<br>3 mm $\phi$ × 1 m |
| キャリアガス | N <sub>2</sub> , 60 ml / 分                       |
| 注入部温度  | 270 °C 5, 1 %                                    |

|       |                |            |
|-------|----------------|------------|
| 充 填 剤 | FFAP           | 5, 1%      |
|       | PEG 20M        | 5, 1%      |
|       | OV 101         | 5, 1%      |
|       | SE 30          | 5, 1%      |
| 担 体   | Chromosorb W,  | 60/80 mesh |
|       | Chromosorb AW, | 60/80 mesh |

### キャピラリーカラム

島津GC-7APF

日立063(FID)

—条件—

|        |                       |
|--------|-----------------------|
| カラム    | 0.25 mm $\phi$ × 60 m |
|        | ガラスキャピラリーカラム          |
|        | ULTRABOND 20M         |
| キャリアガス | He, 0.5 ~ 1.0 ml/分    |
| スプリット比 | 1 : 100               |
| 注入部温度  | 250℃                  |
| 温度範囲   | 100 ~ 215℃            |
| 昇温速度   | 1 ~ 3℃/分              |

### 3) 質量分析 (MS)

HITACHI RM-50GC

HITACHI M-80

JEOL D-300

HITACHI RMU-7

イオン化電圧は70 eV, 又は20 eVで行なった。GC-MSのガスクロマトグラフィーは、分析用ガスクロマトグラフィーと同様の条件で行なった。各画分の構成成分の把握にはGC-MS (EI) が最も有効であったので、化合物の同定を行なう基礎データとした。

#### 4) 赤外線吸収スペクトル ( I R )

JASCO IR-S

JASCO A3

各成分は常温で液状のものが多かったのでKBr板を使って液膜法で測定した。微量のため、KBr板は表面をメタノールと水の混合溶媒でみがいて透過率をよくした厚さ1mm以下のものを使った。試料は約2mm四方の膜状にした。特に微量の試料(200 $\mu$ g以下)の場合には、直径1mmのディスクに成型し、ビームコンデンサーを用いて測定した。

#### 5) 核磁気共鳴 ( N M R )

JEOL JNM-PS-100 (CW法)

JEOL FX-100 (FT法)

-条件-

溶 媒  $\text{CDCl}_3$

標準物質 TMS

$^1\text{H-NMR}$ は、サンプル量が2mg以上の場合には5mm $\phi$ のサンプル管を使ってCW法で測定した。2mg以下の場合には1mm $\phi$ のサンプル管を使ってFT法で測定した。 $^{13}\text{C-NMR}$ は、1mm $\phi$ のサンプル管を使用し、 $\text{CDCl}_3$ の5~40% (重量比) 溶液として測定した。ロックは $\text{CDCl}_3$ のDシグナルを用いた。標準測定条件は45°パルスを用い、パルス間隔1~3秒、観測範囲6000Hz、観測ポイント数8000、積算回数1~10万回で行なった。測定は完全デカップリング法とオフレゾナンス法を併用した。

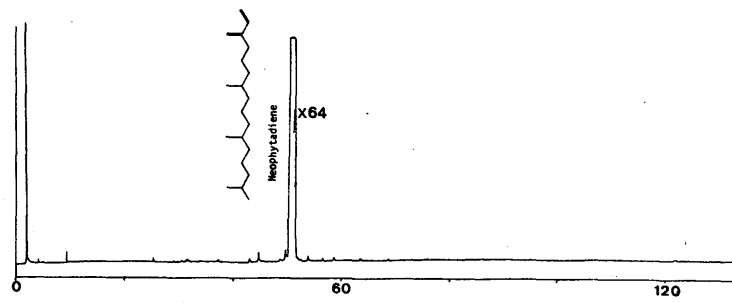
### I・2 実験結果と考察

水蒸気蒸留中性画分の構成成分を明らかにするため Fraction-1~11の区分について、そこに含まれる香気成分の分離と同定を行なった。その結果、カロチノイド分解物36種、サンバールガノイドおよびその分解物25

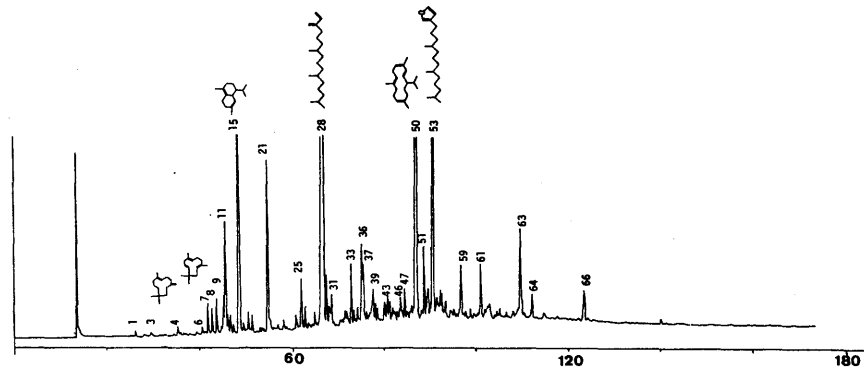


種，テルペノイド 21 種，芳香族化合物・脂肪酸エステルなど 16 種，合計 98 種の化合物の存在を確認した。

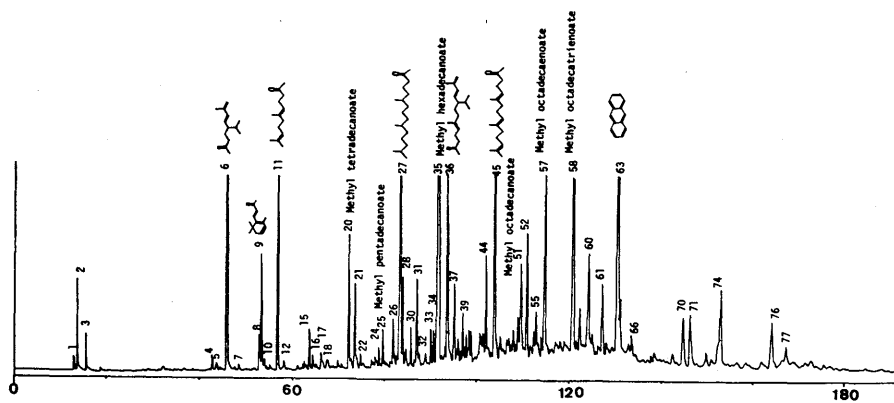
化合物の同定は GC-MS のデータを基礎にした。GC-MS で同定不可能なものは分取 GC で単離し，各種スペクトルデータにより同定を行なった。各区分の成分構成を図 I-5~13 に示し，同定した成分の一覧を表 I-5~7 に示す。



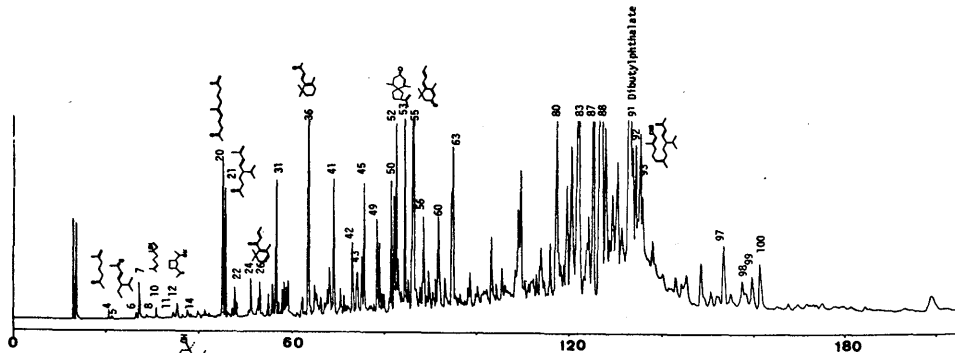
☒ I-5 Fraction-1 のガスクロマトグラム



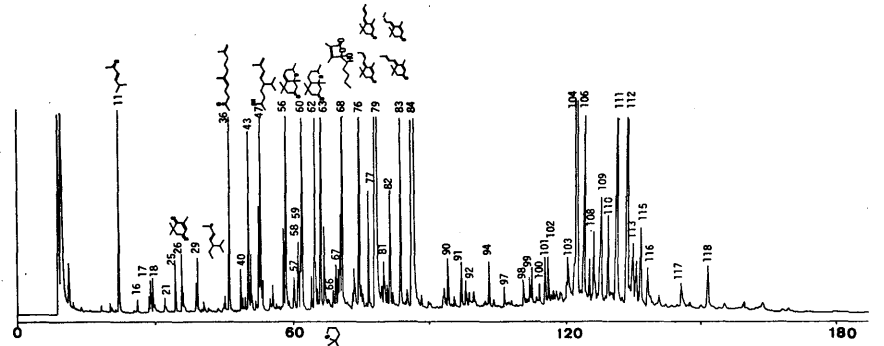
☒ I-6 Fraction-2,3 のガスクロマトグラム



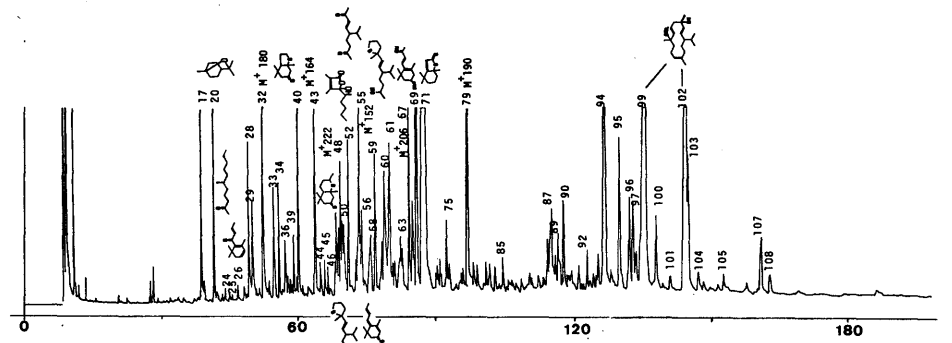
☒ I-7 Fraction-4,5 のガスクロマトグラム



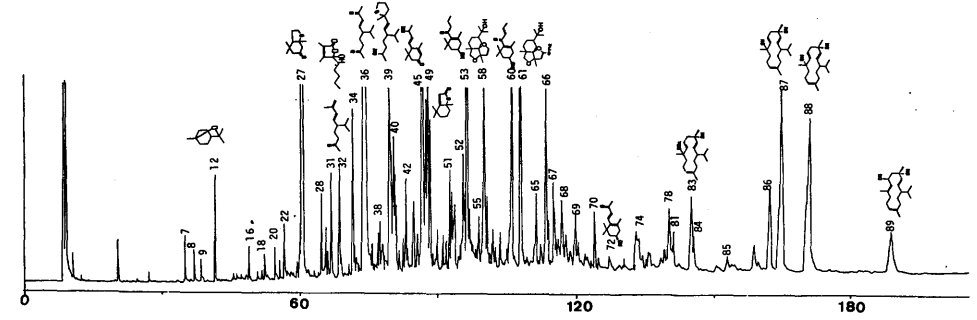
☒ I-8 Fraction-6 のガスクロマトグラム



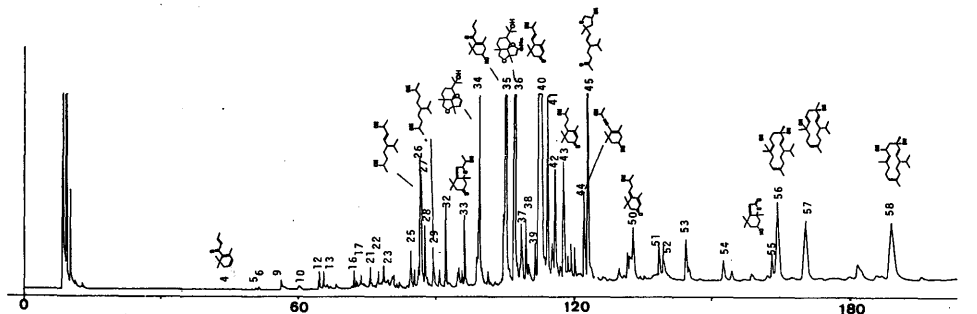
☒ I-9 Fraction-7 のガスクロマトグラム



☒ I-10 Fraction-8 のガスクロマトグラム



☒ I-11 Fraction-9 のガスクロマトグラム



☒ I-12 Fraction-10 のガスクロマトグラム

## 1・2・1 水蒸気蒸留中性画分の構成成分

### 1・2・1・1 Fraction - 1 ~ 10 の内容成分

Fraction - 1 は量的に最も多い区分であつたが、neophytadiene<sup>10)</sup>(77) が 98.0% (面積比) を占めていた。Neophytadiene は、クロロフィルの側鎖と同一の骨格を持つことから、クロロフィルが分解して生成したものと考えられていた。しかし、タバコ以外の植物より単離された例はなく、本研究中に生葉の中に存在することを確認したことから(図Ⅲ-4)、本化合物はタバコ植物に特有の成分であると結論した。

Fraction - 2, 3 には cembrene (51, ピーク 50) が認められた。サンバーガノイド分解物は  $\alpha$ -,  $\beta$ -2, 7, 11-thunbergatrien-4, 6-diol より生成するが、<sup>20)</sup> cembrene<sup>64)</sup> はさらにその前駆体と推定されていた。本区分より、葉たばこ成分として初めて単離した。詳細は II・2・1 で述べる。

Fraction - 4, 5 は、主として脂肪酸エステルと鎖状イソプレノイドから構成されていた。

Fraction - 6 は強い花様香気を示したが、それは保持時間 6 0 分以下で、炭素数 8~13 の化合物によるものであつた。Solavetivone (66, ピーク 53) はタバコモザイクウイルス感染のタバコ葉から単離されたが、<sup>61)</sup> その含量は 1000 ppm で、本研究の 2 ppm と比べ量的に大きく異なっていた。

Fraction - 7 ~ 10 にはカロチノイド分解物およびサンバーガノイドが認められた。特に前者の量が多く、Fraction - 7 の megastigma-trienones (12, 13, 14, 15), Fraction - 8 の dihydroactinidiolid (2, ピーク 71), Fraction - 10 の 3-oxo- $\alpha$ -ionol (21, ピーク 45) は、各区分の 39.7%, 41.0%, 43.6% (面積比) を占める最大の構成成分であつた。サンバーガノイド分解物では、norsolanadione (38, ピーク 36) が Fraction - 9 の主な構成成分であつた。

## I · 2 · 1 · 2 Fraction - 11 の内容成分

Fraction - 11 はメタノールで溶出した後半部の区分で、水蒸気蒸留中性画分中で最も極性の高い区分である。溶出量は 5.7 g で水蒸気蒸留中性画分の 6.0 % を占め、乾燥葉たばこに対し 34 ppm に相当した。

官能検査の結果、本区分に水府葉たばこの特徴的香気を認めため、その構成成分を可能な限り単離し、構造を決定した。その結果、葉たばこに対し 0.01 ppm 以上の含有量を持つ化合物すべてについてその構造を明らかにした。図 I - 13 に Fraction - 11 のガスクロマトグラムを示す。ピーク 52 は本区分の主要な構成成分で 2.25 % (面積比) 含まれ 3-oxo- $\alpha$ -ionol (21) と同定された。ピーク 46 の <sup>64</sup>phytuberol はジャガイモのファイトアレキシンとして報告されたセスキテルペノイドであり、葉たばこ成分として初めて見出された化合物である。

Fraction - 11 には 8 種の未知化合物が存在していた。それらは新規化合物で、第 II 章で詳しく述べるように

1,4-epoxy-2,10-dihydroxy-7-isopropyl-4-methyl-5 E-undecenes (49, 50),

8,9-dehydrotheaspirone (36),

8,9-dihydro-8,9-dihydroxymegastigmatrienones (31, 32),

(3S, 5R, 6S, 9 $\xi$ )-5,6-dihydro-3-hydroxy-5,6-epoxy- $\beta$ -ionol (33),

3-hydroxyactinidol (35),

5,6-dihydro-5 $\alpha$ -hydroxy-3 $\beta$ , 6 $\beta$ -epoxy- $\beta$ -ionol (34)

であった。



## I・2・2 水蒸気蒸留中性画分の構成成分のまとめ

Fraction - 1 ~ 11 の構成成分として

- 1) カロチノイド分解物 ( 1 ~ 36 ),
- 2) サンバーガノイドおよびその分解物 ( 37 ~ 61 ),
- 3) テルペノイド ( 62 ~ 82 ),
- 4) 芳香族化合物, 脂肪酸エステルなど ( 83 ~ 98 )

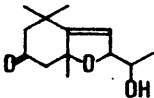
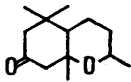
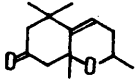
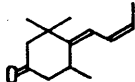
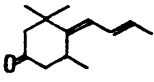
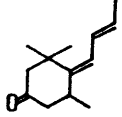
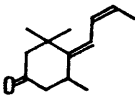
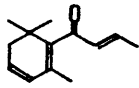
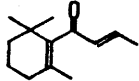
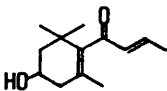
合計 98 種の化合物を確認・同定した。

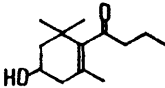
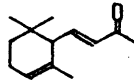
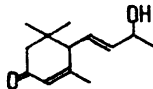
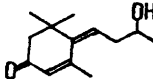
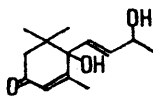
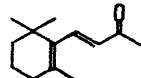
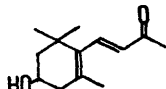
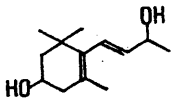
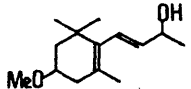
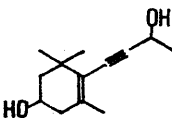
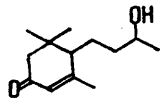
### I・2・2・1 カロチノイド分解物 ( 1 ~ 36 )

カロチノイド関連化合物は分子内にトリメチルシクロヘキサン構造を持つ, 炭素数 9 ~ 13 の化合物である。カルボニル基を有する低極性の化合物は一般に強い花様香気を示した。水酸基を有する高極性化合物は常温であまり香気を示さないが, たばこに添加して喫煙すると空気乾燥葉たばこ様の香気を発現した。カロチノイド分解物の一覧を表 1 - 5 に示す。

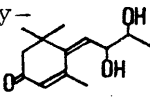
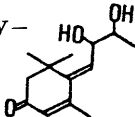
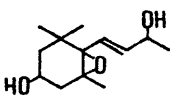
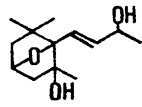
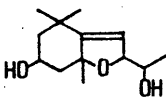
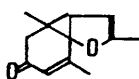
表 I - 5 水蒸気蒸留中性画分より同定されたカロチノイド分解物

| 番号 | 化合物名<br>分子量, 分子式   |  | Fraction | 同定      | 文献     |
|----|--|--|----------|---------|--------|
| 1  | 2,6,6-Trimethyl-2-cyclohexen-1,4-dione<br>152, C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>           |  | 7        | MS      | 18, 33 |
| 2  | Dihydroactinidiolide<br>180, C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>                            |  | 8,9      | MS      | 18, 33 |
| 3  | Loliolide<br>196, C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>                                       |  | 10       | MS      | 38     |
| 4  | 1,5,5-Trimethyl-9-oxa-bicyclo(4.3.0)nonan-3-one<br>182, C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> |  | 8~11     | MS, NMR | 18, 33 |
| 5  | 6-Hydroxy-4,4,7a-trimethyloctahydrobenzofuran<br>184, C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>   |  | 11       | MS      | 18, 33 |

|    |  |   |        |    |          |
|----|--|---|--------|----|----------|
| 6  | 3-Oxoactinidol<br>224, C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>  |    | 10, 11 | MS | 6 6      |
| 7  | 3-Oxoactinidol<br>224, C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>  | Isomer of 6   | 11     | MS | 6 6      |
| 8  | 3-Oxoactinidol<br>224, C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>  | Isomer of 6   | 11     | MS | 6 6      |
| 9  | 3-Oxoactinidol<br>224, C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>  | Isomer of 6   | 11     | MS | 6 6      |
| 10 | 1,3,7,7-Tetramethyl-2-oxabicyclo [4.4.0] decan-9-one<br>210, C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>    |    | 7,8    | MS | 1 8, 3 3 |
| 11 | 1,3,7,7-Tetramethyl-2-oxabicyclo [4.4.0] dec-5-en-9-one<br>208, C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> |    | 7      | MS | 3 3      |
| 12 | Megastigmatrienone<br>190, C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O   |  | 7      | MS | 2 7      |
| 13 | Megastigmatrienone<br>190, C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O   |  | 7      | MS | 2 7      |
| 14 | Megastigmatrienone<br>190, C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O   |  | 7      | MS | 2 7      |
| 15 | Megastigmatrienone<br>190, C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O   |  | 7      | MS | 2 7      |
| 16 | β-Damascenone<br>190, C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O  |  | 4~6    | MS | 3 3      |
| 17 | β-Damascone<br>192, C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O  |  | 6      | MS | 3 3      |
| 18 | 3-Hydroxy-β-damascone<br>208, C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>                                   |  | 9~11   | MS | 3 3      |

|    |  |   |        |               |    |
|----|--|---|--------|---------------|----|
| 19 | 8,9-Dihydro-3-hydroxy- $\beta$ -damascone<br>210, C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>                 |    | 9      | MS            | 25 |
| 20 | $\alpha$ -Ionone<br>192, C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O   |    | 6      | MS            | 33 |
| 21 | 3-Oxo- $\alpha$ -ionol<br>208, C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>                                    |    | 9~11   | MS            | 41 |
| 22 | 4-(3-Hydroxybutyliden)-3,5,5-trimethyl-2-cyclohexen-1-one<br>208, C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> |    | 10, 11 | MS, NMR       | 67 |
| 23 | 4-(3-Hydroxybutyliden)-3,5,5-trimethyl-2-cyclohexen-1-one<br>208, C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> | Isomer of 22  | 11     | MS, NMR       | 67 |
| 24 | Blumenol A<br>224, C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>  |   | 11     | MS, NMR       | 35 |
| 25 | $\beta$ -Ionone<br>192, C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O  |  | 6      | MS            | 33 |
| 26 | 3-Hydroxy- $\beta$ -ionone<br>208, C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>                                |  | 9      | MS, NMR       | 41 |
| 27 | 3-Hydroxy- $\beta$ -ionol<br>210, C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>                                 |  | 11     | MS            | 40 |
| 28 | 3-Methoxy- $\beta$ -ionol<br>224, C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>                                 |  | 8      | MS, NMR<br>IR |    |
| 29 | 3-Hydroxy-7,8-dehydro- $\beta$ -ionol<br>208, C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>                     |  | 10     | MS            | 34 |
| 30 | Blumenol C<br>210, C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>  |  | 10, 11 | MS, NMR<br>IR | 34 |

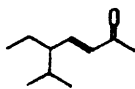


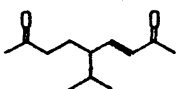
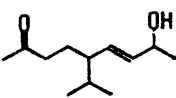
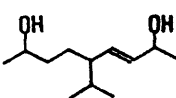
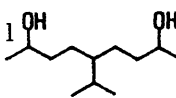
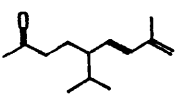
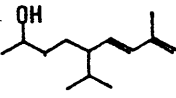
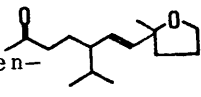
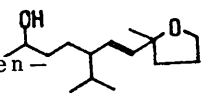
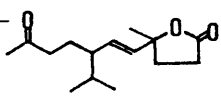
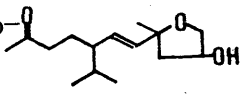
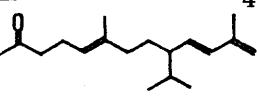
|    |   |  |     |                        |
|----|---|--|-----|------------------------|
| 31 | 8,9-Dihydro-8,9-dihydroxy-megastigmatrienone<br>224, C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>                                       |   | 1 1 | MS, NMR 5 9<br>IR      |
| 32 | 8,9-Dihydro-8,9-dihydroxy-megastigmatrienone<br>224, C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>                                       |   | 1 1 | MS, NMR 5 9<br>IR      |
| 33 | (3 <i>S</i> , 5 <i>R</i> , 6 <i>S</i> , 9 <i>ξ</i> )-5,6-Dihydro-3-hydroxy-β-ionol<br>226, C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> |   | 1 1 | MS, NMR 5 4<br>IR      |
| 34 | 5,6-Dihydro-5α-hydroxy-3β, 6β-epoxy-β-ionol<br>226, C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>  |   | 1 1 | MS, NMR 5 7, 5 8<br>IR |
| 35 | 3-Hydroxyactinidol<br>226, C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>   |   | 1 1 | MS, NMR 6 8<br>IR      |
| 36 | 8,9-Dehydrotheaspirone<br>206, C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>   |  | 1 1 | MS, NMR 6 2<br>IR      |

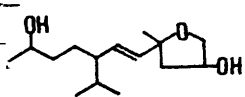
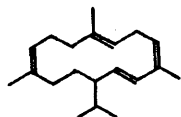
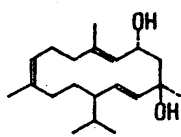
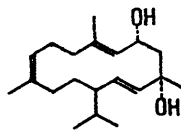
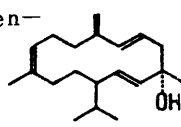
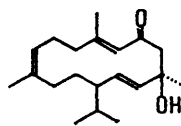
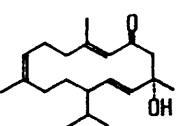
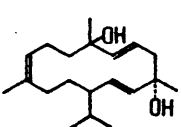
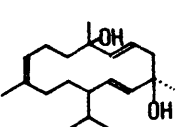
### 1・2・2・2 サンバーガノイドおよびその分解物 (37~61)

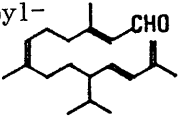
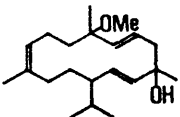
サンバーガノイド 6 種, その分解物 1 4 種を同定した。後者は炭素数 1 0 ~ 1 8 でイソプロピル基を含んでおり, 1 4 員環の C (11) = C (12) と, C (4) = C (5) 又は C (7) = C (8) 部分の酸化開裂により生成した化合物がほとんどであった。サンバーガノイドおよびその分解物を表 I - 6 に示す。

表 I - 6 水蒸気蒸留中性画分より同定されたサンバーガノイド  
関連化合物

| 番号 | 化合物名<br>分子量, 分子式   | Fraction  | 同定 | 文献          |
|----|--|---|----|-------------|
| 37 | 5-Isopropyl-3-hepten-2-one<br>154, C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O |  | 6  | MS, NMR 6 9 |

|    |   |   |     |               |    |
|----|---|---|-----|---------------|----|
| 38 | Norsolanadione<br>196, C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>   |    | 8,9 | MS            | 29 |
| 39 | 5-Isopropyl-8-hydroxy-6-nonen-2-one<br>198, C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>                          |    | 9   | MS            | 36 |
| 40 | Norsolanadiol<br>200, C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>  |    | 10  | MS            | 36 |
| 41 | 5-Isopropylnonan-2,8-diol<br>202, C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>                                    |    | 10  | MS            | 36 |
| 42 | Solanone<br>194, C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O  |    | 4~6 | MS            | 19 |
| 43 | Solanol<br>196, C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> O   |    | 7   | MS            | 33 |
| 44 | 5-Isopropyl-7-(2-methyl-tetrahydrofuran-2-yl)-6-hepten-2-one<br>238, C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> |   | 7,8 | MS            | 37 |
| 45 | 5-Isopropyl-7-(2-methyl-tetrahydrofuran-2-yl)-6-hepten-2-ol<br>240, C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>  |  | 8,9 | MS            | 37 |
| 46 | 7-Isopropyl-4-methyl-10-oxo-5-undecen-4-olide<br>252, C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>                |  | 7,8 | MS            | 28 |
| 47 | 1,4-Epoxy-2-hydroxy-7-isopropyl-4-methyl-10-oxo-5E-undecene<br>254, C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>  |  | 10  | MS, NMR<br>IR |    |
| 48 | 9-Isopropyl-6,12-dimethyl-5,10,12-tridecatrien-2-one<br>256, C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O                      |  | 4   | MS            | 37 |

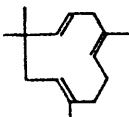
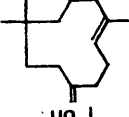
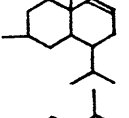
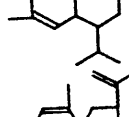
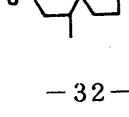
|    |   |   |       |               |               |
|----|---|---|-------|---------------|---------------|
| 49 | 1,4-Epoxy-2,10-dihydroxy-7-isopropyl-4-methyl-5 <i>E</i> -undecene<br>256, C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub> |    | 11    | MS, NMR<br>IR | 53            |
| 50 | 1,4-Epoxy-2,10-dihydroxy-7-isopropyl-4-methyl-5 <i>E</i> -undecene<br>256, C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub> | Isomer of 49  | 11    | MS, NMR<br>IR | 53            |
| 51 | Cembrene<br>272, C <sub>20</sub> H <sub>32</sub>  |    | 2     | MS, NMR<br>IR | 56, 71,<br>73 |
| 52 | $\beta$ -2,7,11-Thunbergatrien-4,6-diol<br>306, C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>                            |    | 2     | MS, NMR<br>IR | 17            |
| 53 | $\alpha$ -2,7,11-Thunbergatrien-4,6-diol<br>306, C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>                           |    | 10    | MS, NMR<br>IR | 17            |
| 54 | 2,6,7(19), 11-Thunbergatetraen-4-ol<br>288, C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O   |   | 7     | MS, NMR<br>IR | 67            |
| 55 | $\beta$ -6-Oxo-2,7,11-thunbergatrien-4-ol<br>304, C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>                          |  | 7     | MS, NMR<br>IR | 30            |
| 56 | $\alpha$ -6-Oxo-2,7,11-thunbergatrien-4-ol<br>304, C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>                         |  | 7     | MS, NMR<br>IR | 30            |
| 57 | $\alpha$ -2,6,11-Thunbergatrien-4,8-diol<br>306, C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>                           |  | 9, 10 | MS, NMR       | 33            |
| 58 | $\beta$ -2,6,11-Thunbergatrien-4,8-diol<br>306, C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>                            |  | 9, 10 | MS, NMR       | 33            |

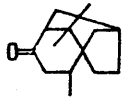
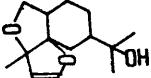
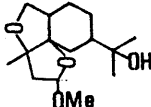
|    |  |   |      |               |    |
|----|--|---|------|---------------|----|
| 59 | 3,7,13-Trimethyl-10-isopropyl-<br>2,6,11,13-tetradecatetraenal |  | 6    | MS, NMR       | 74 |
|    | 288, C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O                         |   |      |               |    |
| 60 | α-8-Methoxy-2,6,11-<br>thunbergatrien-4-ol                     |  | 8, 9 | MS, NMR<br>IR |    |
|    | 288, C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O                         |   |      |               |    |
| 61 | β-8-Methoxy-2,6,11-<br>thunbergatrien-4-ol                     | Isomer of 60  | 8, 9 | MS, NMR<br>IR |    |
|    | 288, C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O                         |   |      |               |    |

### 1・2・2・3 テルペノイド (62~82)



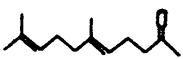
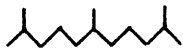

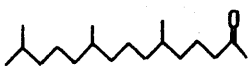
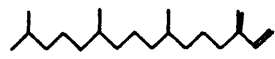
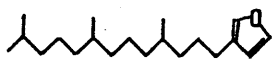
カロチノイドおよびサンバーガノイド関連化合物の他に、セスキテルペノイド9種、鎖状イソプレノイド8種、モノテルペノイドなど4種、合計21種のテルペノイドを単離・同定した。表I-7にそれら化合物の一覧を示す。

表I-7 水蒸気蒸留中性画分より同定されたテルペノイド

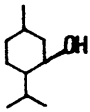
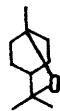
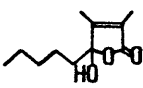
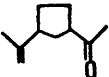
| 番号        | 化合物名<br>分子量, 分子式  | Fraction  | 同定 | 文献      |    |
|-----------|---|---|----|---------|----|
| セスキテルペノイド |   |   |    |         |    |
| 62        | α-Caryophyllene<br>204, C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> |  | 2  | MS      | 41 |
| 63        | β-Caryophyllene<br>204, C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> |  | 2  | MS      | 41 |
| 64        | Cadienol<br>222, C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O      |  | 6  | MS, NMR | 41 |
| 65        | δ-Cadinene<br>204, C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>      |  | 2  | MS      | 41 |
| 66        | Solavetivone<br>218, C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O  |  | 6  | MS      | 43 |

|    |   |   |        |               |        |
|----|---|---|--------|---------------|--------|
| 67 | Solanascone<br>218, C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O                                       |  | 6      | MS            | 44     |
| 68 | Phytuberol<br>252, C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>                           |  | 9~11   | MS, NMR<br>IR | 55, 65 |
| 69 | 2,3-Dihydro-2α-<br>methoxyphytuberol<br>284, C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> |  | 9~11   | MS, NMR<br>IR | 55     |
| 70 | 2,3-Dihydro-2β-<br>methoxyphytuberol<br>284, C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> | Isomer of 69  | 10, 11 | MS, NMR<br>IR | 55     |

鎖状イソプレノイド

|    |  |   |      |    |        |
|----|--|---|------|----|--------|
| 71 | 6-Methyl-5-hepten-2-<br>one<br>126, C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O   |    | 6, 7 | MS | 33     |
| 72 | Linalool<br>154, C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O                     |   | 6    | MS | 18, 33 |
| 73 | Geranyl acetone<br>194, C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O              |  | 4    | MS | 18, 33 |
| 74 | Tetrahydrogeranyl<br>acetone<br>198, C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O |  | 6~8  | MS | 33     |
| 75 | Farnesyl acetone<br>262, C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O             |  | 4    | MS | 18     |
| 76 | Hexahydrofarnesyl<br>acetone<br>268, C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O |  | 4    | MS | 75     |
| 77 | Neophytadiene<br>278, C <sub>20</sub> H <sub>38</sub>                  |  | 1, 2 | MS | 10     |
| 78 | Phytofuran<br>292, C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O                   |  | 2    | MS | 39     |


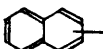
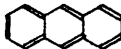
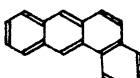
モノテルペノイドなど

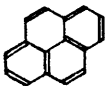
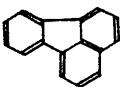
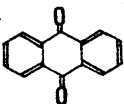

|    |  |   |      |    |        |
|----|--|---|------|----|--------|
| 79 | Menthol<br>156, C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O                              |  | 4    | MS | 70     |
| 80 | 1,8-Cineol<br>154, C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O                           |  | 8, 9 | MS | 69     |
| 81 | Hydroxydihydrobovolide<br>198, C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>  |  | 7~9  | MS | 42     |
| 82 | 3-Acetylisopropenyl-<br>cyclopentane<br>152, C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O |  | 6    | MS | 18, 33 |

I・2・2・4 芳香族化合物，脂肪酸エステルおよびその他の化合物  
(83~98)

芳香族化合物7種，脂肪酸メチルエステル6種，フタレート2種を単離・  
同定した。表I-8に一覧を示す。

表I-8 水蒸気蒸留中性画分より同定された芳香族化合物，  
脂肪酸エステルなど

| 番号     | 化合物名<br>分子量・分子式  |   | Fraction | 同定            | 文献 |
|--------|--|---|----------|---------------|----|
| 芳香族化合物 |  |   |          |               |    |
| 83     | Naphthalene<br>128, C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>         |  | 4        | MS            | 33 |
| 84     | Methylnaphthalene<br>142, C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>  |  | 4        | MS            | 41 |
| 85     | Anthracene<br>178, C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>         |  | 4        | MS, NMR<br>IR | 12 |
| 86     | 1,2-Benzanthracene<br>228, C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> |  | 4        | MS, NMR<br>IR | 78 |

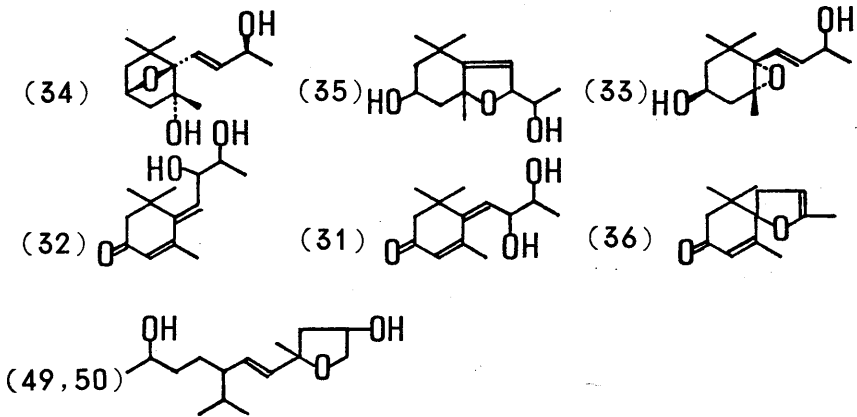
|         |   |   |     |               |     |
|---------|---|---|-----|---------------|-----|
| 87      | Pyren<br>202, C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>                                   |  | 4   | MS, NMR<br>IR | 1 2 |
| 88      | Fluoranthen<br>192, C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>                             |  | 4   | MS, NMR<br>IR | 1 2 |
| 89      | Anthraquinone<br>208, C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>             |  | 1 1 | MS, NMR<br>IR | 7 0 |
| 90      | 3-Methylacetophenone<br>134, C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O                   |  | 6   | MS            | 6 7 |
| 脂肪酸エステル |   |   |     |               |     |
| 91      | Methyl tetradecanoate<br>242, C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>    |   | 4   | MS            | 7 5 |
| 92      | Methyl pentadecanoate<br>254, C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>    |   | 4   | MS            | 7 6 |
| 93      | Methyl hexadecanoate<br>270, C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>     |   | 4   | MS, NMR       | 7 6 |
| 94      | Methyl octadecanoate<br>298, C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>     |   | 4   | MS            | 7 7 |
| 95      | Methyl octadecenoate<br>296, C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>     |   | 4   | MS, NMR       | 7 6 |
| 96      | Methyl octadecatrienoate<br>292, C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> |   | 4   | MS, NMR       | 7 6 |
| フタレート   |   |   |     |               |     |
| 97      | Dibutylphthalate  |   | 6   | MS            |     |
| 98      | Butylhexylphthalate   |   | 6   | MS            |     |

## 第Ⅱ章 水府葉たばこの新規な香気成分

水府葉たばこの新規な香気成分として，水府葉たばこの特徴的香気が存在した Fraction - 11 から 8 種 (Ⅱ・1)，その他の区分から 8 種 (Ⅱ・2)，さらに生葉より 3 種 (Ⅱ・3) の化合物を見出し，それぞれ構造を決定した。

### Ⅱ・1 Fraction - 11 より単離・同定した新規な香気成分

Fraction - 1 ~ 11 について官能検査を行なった結果，水府葉たばこの特有の香気は Fraction - 11 に認められた。そこでこの特有の香気に関する化合物を解明するため，Fraction - 11 の構成成分を詳細に検討した。その結果，図Ⅱ - 1 に示す 8 種の新規な化合物を単離し構造を決定した。



図Ⅱ - 1 Fraction - 11 より単離した 8 種の新規な香気成分



### Fraction - 11 の再分画

Fraction - 11 (4.3 g) をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (Mallinckrodt AR 100, 3 cm  $\phi$   $\times$  27 cm) により再分画した。溶出溶媒にジクロロメタンとメタノールの混合溶媒を用い, 200 ml ずつ溶出させた。メタノール 5% で溶出した区分の量が最も多かつた (表 II - 1)。

表 II - 1 Fraction - 11 の再分画

| 区分 | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | MeOH | Weight |
|----|---------------------------------|------|--------|
| 1  | 100%                            | 0%   | 32 mg  |
| 2  | 100                             | 0    | 178    |
| 3  | 100                             | 0    | 352    |
| 4  | 100                             | 0    | 335    |
| 5  | 100                             | 0    | 328    |
| 6  | 100                             | 0    | 385    |
| 7  | 100                             | 0    | 305    |
| 8  | 100                             | 0    | 458    |
| 9  | 95                              | 5    | 119    |
| 10 | 95                              | 5    | 113    |
| 11 | 95                              | 5    | 1101   |
| 12 | 90                              | 10   | 161    |
| 13 | 80                              | 20   | 100    |
| 14 | 80                              | 20   | 37     |

再分画した各区分をさらにシリカゲルカラムにより, ジクロロメタン, クロロホルム, メタノール, エチルエーテルの溶媒を使って再分画をくり返し, 最後に分取 GC で単離した。

### II · 1 · 1 1,4-Epoxy-2,10-dihydroxy-7-isopropyl-4-methyl-5 E-undecenes (49, 50) の構造

化合物 49 ( $[\alpha]_D^{25} = -8.4^\circ$ ; 淡黄色油状物質, 収量 13 mg) は, 完全デカップリング <sup>13</sup>C-NMR スペクトルおよび高分解能 MS [ $C_{15}H_{28}O_3$  (M), found 256.2022, calcd. 256.2039] より, 分子式を

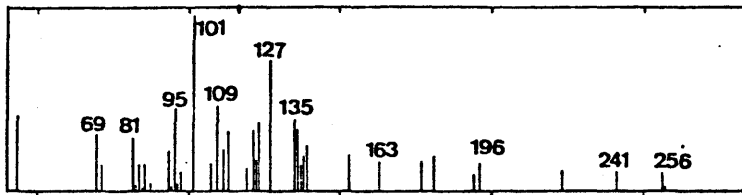


図 II - 2 化合物 49 のマススペクトル

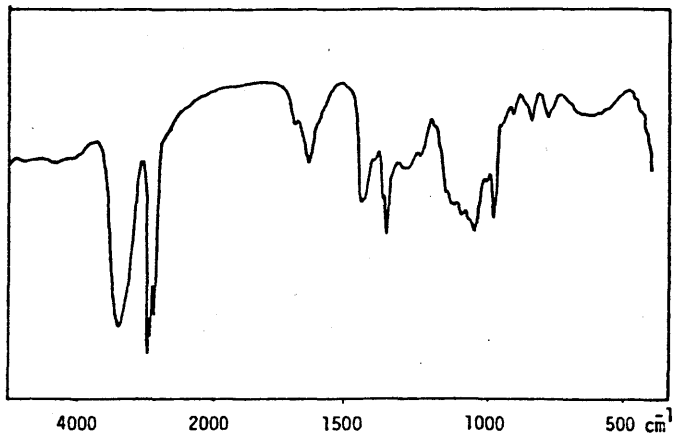


図 II - 3 化合物 49 の赤外線吸収スペクトル

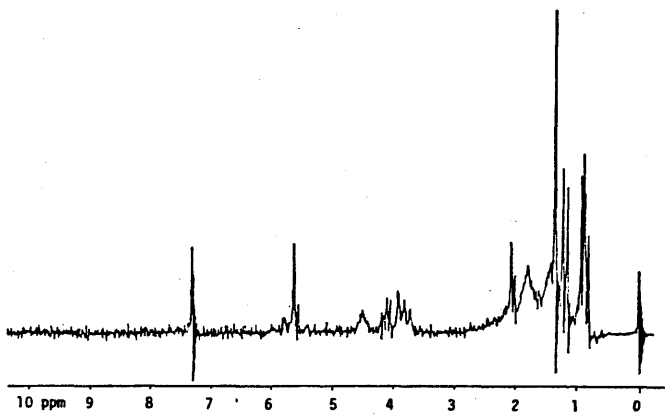


図 II - 4 化合物 49 の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル

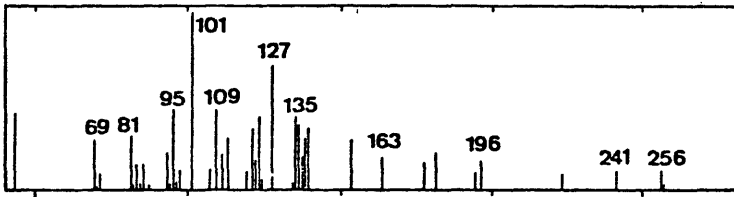


図 II - 5 化合物 50 のマススペクトル

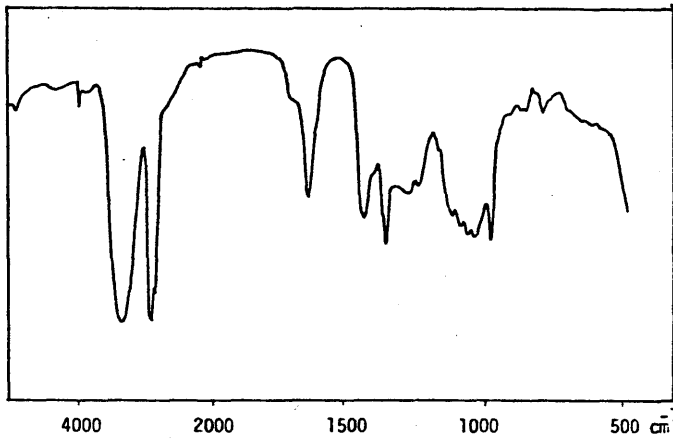


図 II - 6 化合物 50 の赤外線吸収スペクトル

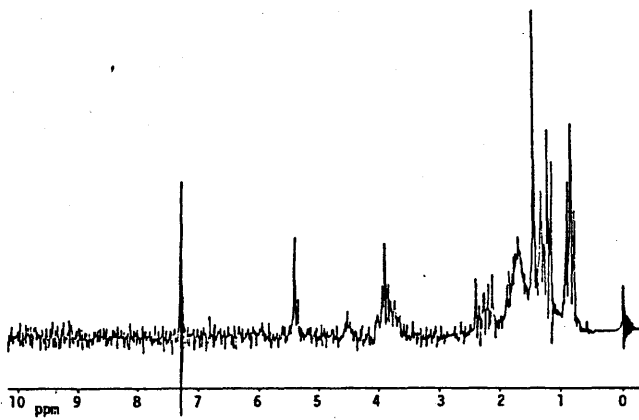
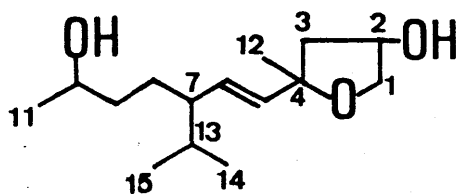


図 II - 7 化合物 50 の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル

C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>と決定された。IR, <sup>1</sup>H-および<sup>13</sup>C-NMRスペクトルから、2置換トランス二重結合〔ν<sub>max</sub> 980 cm<sup>-1</sup>; δ<sub>H</sub> 5.60 (2H, m); δ<sub>C</sub> 137.5 (d), 129.7 (d)〕の存在が示唆された。他に不飽和結合が認められないことから、1個の環構造が存在する。



| No. | Compound 49 | Compound 50 |
|-----|-------------|-------------|
| 1   | 75.0 (t)    | 74.2 (t)    |
| 2   | 73.5 (d)    | 73.1 (d)    |
| 3   | 47.2 (t)    | 47.0 (t)    |
| 4   | 82.1 (s)    | 82.3 (s)    |
| 5   | 137.5 (d)   | 136.2 (d)   |
| 6   | 129.7 (d)   | 129.3 (d)   |
| 7   | 48.8 (d)    | 48.9 (d)    |
| 8   | 28.2 (t)    | 28.4 (t)    |
| 9   | 37.3 (t)    | 37.5 (t)    |
| 10  | 68.0 (d)    | 68.2 (d)    |
| 11  | 23.3 (q)    | 23.4 (q)    |
| 12  | 27.7 (q)    | 28.0 (q)    |
| 13  | 32.1 (d)    | 31.8 (d)    |
| 14  | 19.0 (q)    | 18.9 (q)    |
| 15  | 20.8 (q)    | 20.8 (q)    |

図 II - 8 化合物 49, 50 の <sup>13</sup>C-NMR スペクトルデータ

3個の酸素原子のうち2個は2級水酸基を構成し〔ν<sub>max</sub> 3400 cm<sup>-1</sup>; δ<sub>H</sub> 3.78 (1H, m), 4.50 (1H, m), 両プロトンのシグナルはアセチル化により約1.1 ppmの低磁場シフトを示した<sup>79)</sup>〕, 残りの酸素原子はエーテル結合に関与している。このエーテル結合は3級炭素〔δ<sub>C</sub> 82.1 (s)〕とメチレン炭素〔δ<sub>C</sub> 73.5 (t); δ<sub>H</sub> 3.86 (1H, m), 4.12 (1H, m)〕を介して作られている。本化合物は4個のメチル基を持ち, そのうち2個はイソプロピル基に基づくものである〔ν<sub>max</sub> 1373 cm<sup>-1</sup>, 1385 cm<sup>-1</sup>; δ<sub>C</sub> 19.2 (q), 20.8 (q); δ<sub>H</sub> 0.82 (3H, d, J=5 Hz), δ<sub>H</sub> 0.88 (3H, d, J=5 Hz)〕。他の2個はCH<sub>3</sub>-CH(OH)-〔δ<sub>C</sub> 23.3 (q); δ<sub>H</sub> 1.18 (3H, d, J=6.5 Hz), δ<sub>H</sub> 1.18のダブルットメチルプロトンはδ<sub>H</sub> 3.78 (1H, m)のメチンプロトンを照射するとシングレットになった〕および

$\text{CH}_3-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-[\delta_{\text{C}} 27.7 (\text{q}), \delta_{\text{H}} 1.36 (3\text{H, s})]$  を構成する。

化合物 49 をアセチル化し、得られたジアセテートをオゾン酸化したところ、既知化合物 norsolanadiol のジアセテートの場合と同様、5-acetoxy-2-isopropyl hexanal が生成した。従って、化合物 49 は norsolanadiol と同じ 3-isopropyl-6-hydroxy-1-heptenyl 基を有していた。

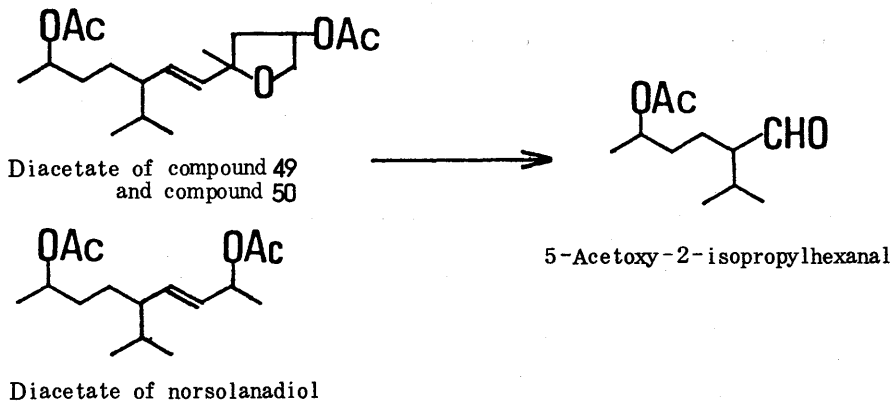


図 II - 9 化合物 49, 50 のジアセテートのオゾン分解

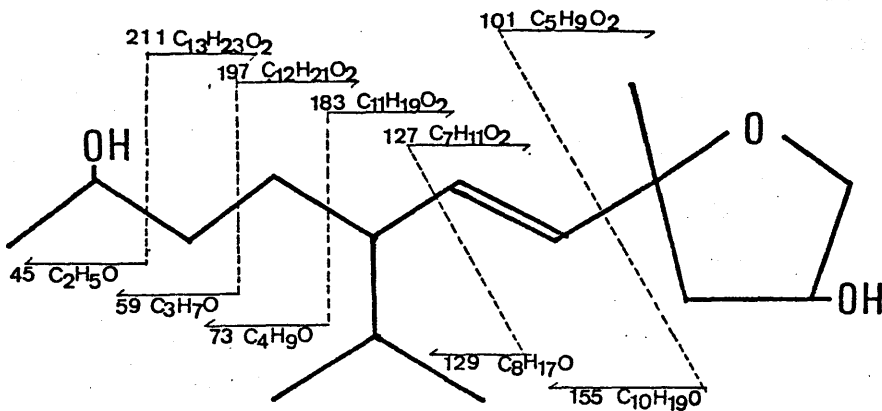


図 II - 10 化合物 49, 50 のマスフラグメンテーション

この部分構造の存在は高分解能MSの結果からも支持された(図II-10参照)。

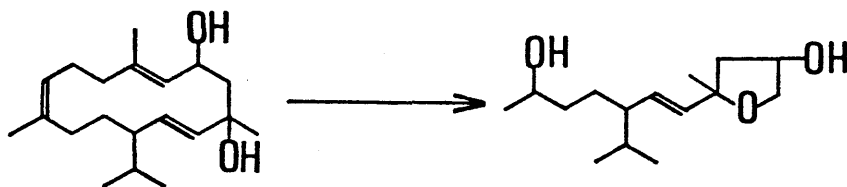
残る構造部分はベースピーク  $m/z$  101 のフラグメントに相当する。 $^1\text{H}$ -および  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルは2個のメチレン部分  $\text{C}_{(1)}\text{H}_A\text{H}_B$  [ $\delta_{\text{C}} 75.0$  (t);  $\delta_{\text{H}} 3.86$  (1H, m),  $\delta_{\text{H}} 4.12$  (1H, m)] と  $\text{C}_{(3)}\text{H}_2$  [ $\delta_{\text{C}} 47.2$  (t);  $\delta_{\text{H}} 2.07$  (2H, m)], 水酸基とそれに隣接するメチン部分  $\text{C}_{(2)}\text{H}(\text{OH})$  [ $\delta_{\text{C}} 73.5$  (d);  $\delta_{\text{H}} 4.50$  (1H, m)], メチル基とそれに隣接する4級炭素  $\text{C}_{(4)}-\text{C}_{(12)}\text{H}_3$  [ $\delta_{\text{C}} 27.7$  (q),  $82.1$  (s);  $\delta_{\text{H}} 1.36$  (3H, s)] を示し,  $\text{C}_{(1)}$  と  $\text{C}_{(4)}$  に1個のエーテル環を持った部分構造が導き出された。これはベースピークの  $m/z$  101 とよく一致している。さらに詳細な5員環エーテル部の構造は  $^1\text{H}$ -NMR におけるデカップリング法にて詳しく検討した。その結果, 部分構造  $\text{O}-\text{C}_{(1)}\text{H}_A\text{H}_B-\text{C}_{(2)}\text{H}(\text{OH})-\text{C}_{(3)}\text{H}_2-\text{C}_{(4)}-\text{CH}_3$  (1,4-epoxy-2-hydroxy-4-methylbutyl) が明らかになった。

上記の2部分構造を組み合わせることにより, 化合物49の構造を1,4-epoxy-2,10-dihydroxy-7-isopropyl-4-methyl-5E-undecene と決定した。

化合物50 ( $[\alpha]_D^{25} = -4.4^\circ$ , 淡黄色油状物質, 収量10mg)の分子式を高分解能MSにより  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_3$  と決定した。IR,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルおよびGC-MSは化合物49と類似していた。本化合物をアセチル化し, 得られたジアセテートをオゾン酸化したところ, 化合物49と同一のhexanalが得られた。よって同一のアルキル鎖を有していることがわかった。またMSおよび $^1\text{H}$ -NMRスペクトルから, 5員環部分も同一の平面構造が導き出された。

化合物49と50の $^1\text{H}$ -NMRスペクトルを比較すると, 1位および3位のメチレンプロトンのケミカルシフトが異なっていることより, 両化合物は, 2位又は4位における立体異性体(エピマー)と考えられる。両化合物は  $\alpha$ -,  $\beta$ -2,7,11-thunbergatrien-4,6-diol の  $\text{C}(7)=\text{C}(8)$

および C (11)=C (12) の二重結合が酸化開裂して生成したと推定される。



$\alpha$ -, $\beta$ -2,7,11-Thunbergatrien-4,6-diol

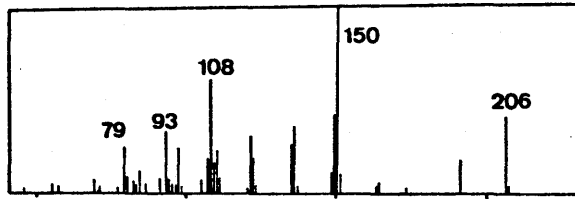
化合物 49,50

図 II - 1 1 化合物 4 9 , 5 0 の生成

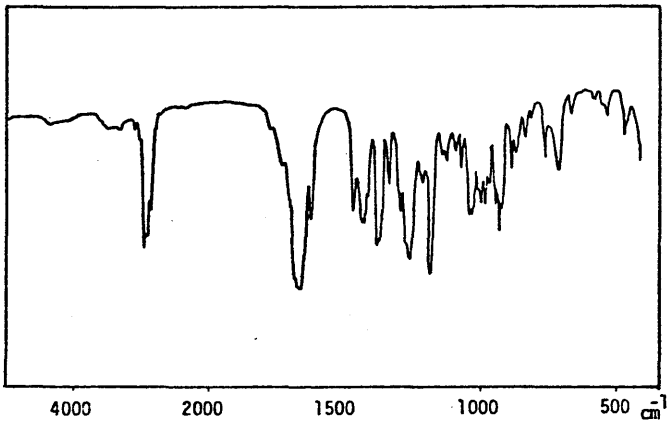
## II・1・2 8,9-Dehydrotheaspiron (36) の構造<sup>62)</sup>

化合物 36 ( $C_{15}H_{18}O_2$ ) は 235 nm ( $\epsilon=5450$ ),  $1660\text{ cm}^{-1}$  に  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボニル基の吸収を示した (図 II-13)。<sup>1</sup>H-NMR スペクトルは (図 II-14)  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボニル基の  $\alpha$  位のオレフィンプロトン [ $\delta_H 5.67$  (1H, broad s)], およびそれと遠隔カップリングを示す  $\beta$  位のメチルプロトン [ $\delta_H 1.96$  (3H, d,  $J=1\text{ Hz}$ )] の吸収を示した。またカルボニル基に隣接し AB 系のカップリングを示す活性メチレンプロトン [ $\delta_H 2.16$  (1H, d,  $J=16\text{ Hz}$ ),  $\delta_H 2.43$  (1H, d,  $J=16\text{ Hz}$ )] の存在, さらに gem-ジメチル基 [ $\delta_H 1.00$  (3H, s),  $\delta_H 1.08$  (3H, s)] の存在が明らかになった。このことから化合物 36 はトリメチルシクロヘキセノン構造を持ち, 従って, カロチノイド分解物であることが示唆された。本化合物の分子式からトリメチルシクロヘキセノン構造以外の部分は  $C_4H_6O$  から成り, IR スペクトルより 3 置換二重結合 [ $\nu_{\max} 1620\text{ cm}^{-1}$ ;  $\delta_H 4.51$  (1H, m)] の存在が示唆される。さらに, <sup>1</sup>H-NMR よりエノールエーテルの  $\alpha$  位のメチル基 [ $\delta_H 1.80$  (3H, d,  $J=1\text{ Hz}$ )], その  $\beta$  位のプロトン [ $\delta_H 2.45$  (1H, d $\times$ d,  $J=16\text{ Hz}$ , 2 Hz),  $\delta_H 3.04$  (1H, d $\times$ d,  $J=16\text{ Hz}$ , 2 Hz)] の存在が示唆される。

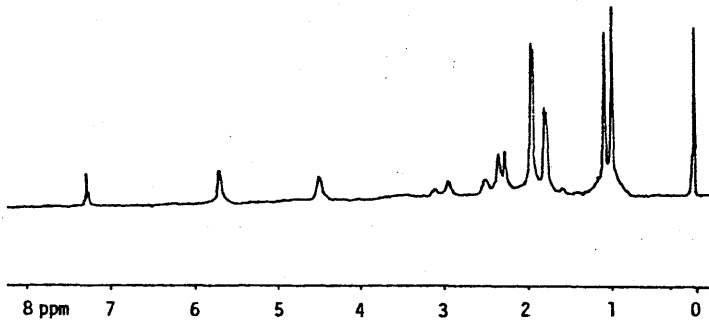
以上の結果から, 化合物 36 はトリメチルシクロヘキセノンの 6 位でス



図Ⅱ-12 化合物36のマススペクトル



図Ⅱ-13 化合物36のIRスペクトル



図Ⅱ-14 化合物36の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル



ピロ構造を持つ 8,9-dehydrotheaspirone と推定した。この構造を確認するため本化合物の合成を試みた。

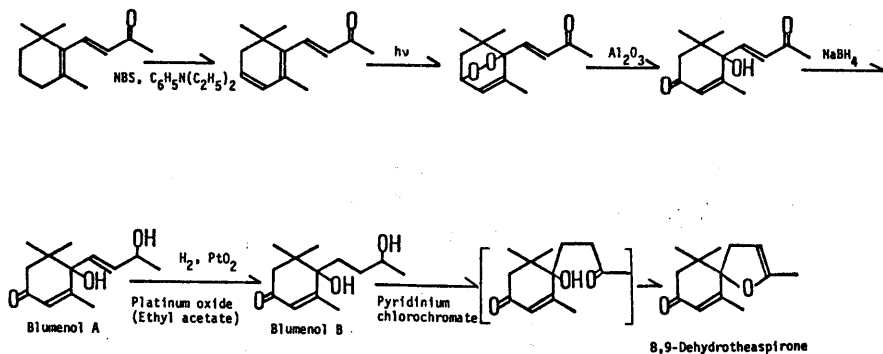


図 II - 15 8,9 - Dehydrotheaspirone の合成

$\beta$ -Ionone (10 g) の 4 位を NBS でブrom化しジエチルアニリンで処理することにより, 3,4-dehydro- $\beta$ -ionone (6 g) を得た。<sup>80,81)</sup>

3,4-Dehydro- $\beta$ -ionone (2 g) を, ローゼンガルを使って 20 W の蛍光灯で 24 時間光酸化させパーオキサイドとした後, アルミナで処理し 6-hydroxy-3-oxo- $\alpha$ -ionone (15 mg) とした。これを  $\text{NaBH}_4$  で還元し blumenol A を得た。Blumenol A の  $\text{C}(7)=\text{C}(8)$  の二重結合を酸化プラチナ ( $\text{PtO}_2$ ) で接触還元し blumenol B とした。<sup>82)</sup> これを pyridinium chlorochromate ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHCrO}_3\text{Cl}$ ) を用いクロロホルム中で, 9 位の水酸基を酸化したところ,<sup>83)</sup> 8,9-dehydrotheaspirone に脱水・環化した。合成品と化合物 36 のスペクトルデータは完全に一致し, その結果, 化合物 36 の構造を確認した。

### II・1・3 8,9-Dihydro-8,9-dihydroxymegastigma-trienones (31, 32) の構造

ピーク 68 に相当する化合物の IR スペクトル (図 II - 17) は水酸基の吸収 ( $\nu_{\max} 3400\text{ cm}^{-1}$ ), gem-ジメチル基の吸収 ( $\nu_{\max} 1376$

$\text{cm}^{-1}$ ,  $1384\text{cm}^{-1}$ ) および  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボニル基の吸収 ( $\nu_{\text{max}}$   $1660\text{cm}^{-1}$ ) を示した。UVスペクトルでは  $283\text{nm}$  ( $\epsilon=12,000$ ) に共役ジエノンの吸収を示した。この化合物の分子量をGC-FI-MS の分子イオンピークより  $224$  と決定した。

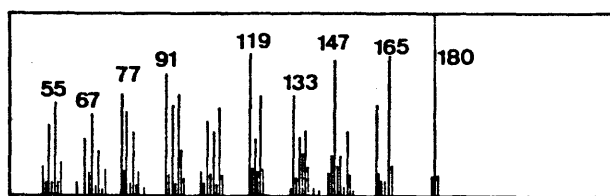


図 II - 16 化合物 31, 32 のマススペクトル

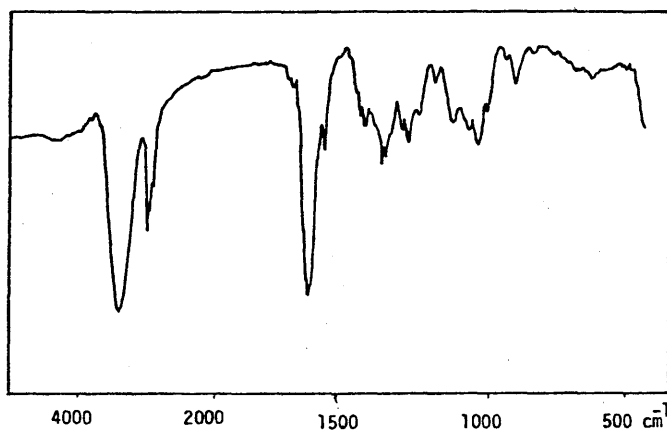


図 II - 17 ピーク 68 の化合物 (31, 32) の IR スペクトル

本化合物のアセチル体は、図 II - 18 に示すように 2 種のアセテートより成ることがわかった。分取 GC により化合物 31 と 32 のアセチル体 (収量  $0.5\text{mg}$  と  $0.3\text{mg}$ ) を単離した。

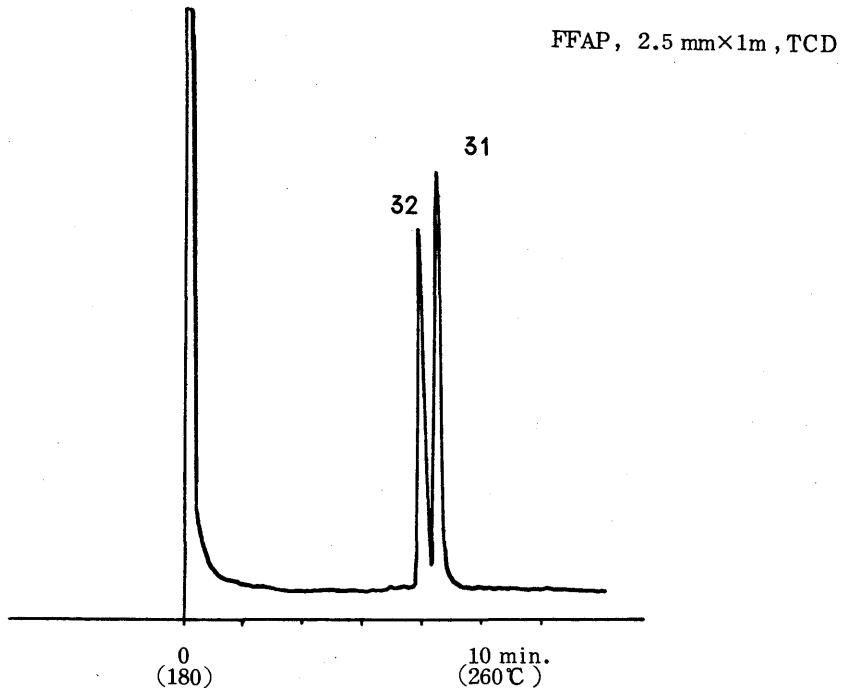


図 II - 18 化合物 31, 32 のアセチル化物の分取ガス  
クロマトグラフィー

化合物 31 化合物 31 のアセチル体は GC-MS において  $m/z$  308 に分子イオンを示し,  $m/z$  264 と 222 に主要なフラグメントイオンを示した。遊離の状態での分子量は 224 であつたので, アセチル体はジアセテートであつた。高分解能 MS により分子式を  $C_{17}H_{24}O_5$  と決定した。その結果, 化合物 31 は分子式  $C_{15}H_{20}O_3$  のジオールであることが明らかとなつた。

ジアセテートの  $^1H$ -NMR スペクトル (図 II - 19) はカルボニル基の  $\alpha$  位のメチンプロトン [ $\delta_H$  6.00 (1H, broad s)] の吸収および  $\beta$  位のメチル基の存在 [ $\delta_H$  2.11 (3H, s)] を示した。またカルボニル基に隣接したメチレンプロトン [ $\delta_H$  2.38 (2H, m)] の存在を示したことから,  $\beta$ -メチル- $\alpha, \beta$ -不飽和シクロヘキセノン構造が明らかとなつた。さ

らに *gem*-ジメチル基 [ $\delta_{\text{H}} 1.37$  (3H, s),  $\delta_{\text{H}} 1.42$  (3H, s)] が存在することより, 前記の化合物 36 同様, トリメチルシクロヘキサノン構造を持つカロチノイド分解物であることが示唆された。ジアセテートの環構造以外の部分は, 従って,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$  より成り, その部分構造は,  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルより  $-\text{CH}(\text{OAc})-\text{CH}_3$  [ $\delta_{\text{H}} 1.28$  (3H, d,  $J=6\text{Hz}$ ),  $\delta_{\text{H}} 5.16$  (1H, m),  $\delta_{\text{H}} 2.09$  ( $6\text{H}\times 1/2$ , s)],  $-\text{CH}(\text{OAc})-$  [ $\delta_{\text{H}} 6.18$  (1H, d $\times$ d,  $J=10\text{Hz}$ ,  $6\text{Hz}$ ),  $\delta_{\text{H}} 2.09$  ( $6\text{H}\times 1/2$ , s)] および 3 置換二重結合 [ $\delta_{\text{H}} 5.71$  (1H, d,  $J=10\text{Hz}$ )] から構成されることが明らかとなり,  $^1\text{H}\{^1\text{H}\}$ デカップリング実験よりこの部分構造を  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OAc})-\text{CH}(\text{OAc})-\text{CH}=\text{C}-$  と決定した。

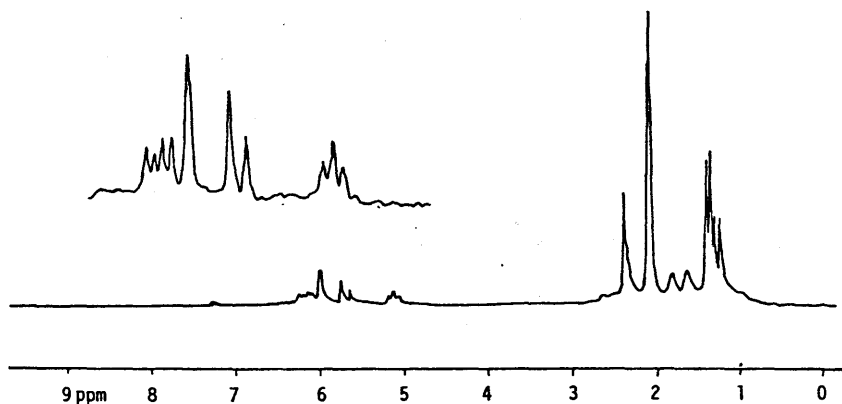


図 II - 19 化合物 31 のジアセテートの  $^1\text{H}$ -NMR スペクトル

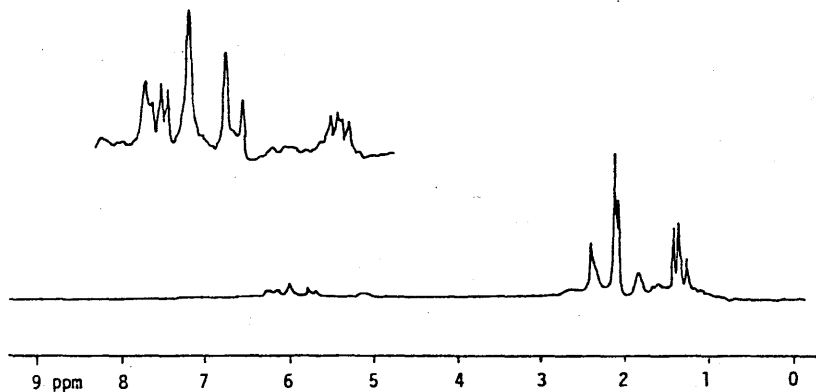
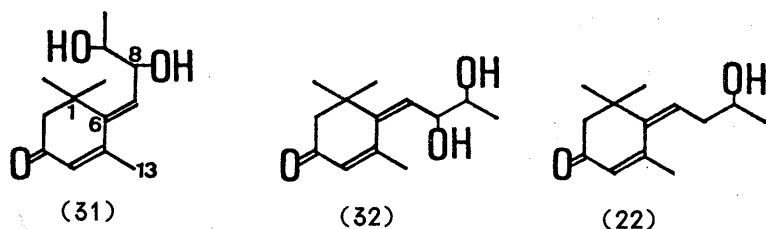


図 II - 20 化合物 32 のジアセテートの  $^1\text{H}$ -NMR スペクトル

トリメチルシクロヘキセノン構造と鎖状構造を合わせることにより，化合物 31 のジアセテートを 8,9-dihydro-8,9-diacetoxymegastigmatrienone と決定した。従って，化合物 31 の構造を 8,9-dihydro-8,9-dihydroxymegastigmatrienone と決定した。

化合物 32 化合物 32 のアセチル体の構造決定についても同様に行なったところ，化合物 31 のアセチル体の立体異性体であった。

化合物 31 と 32 は，7 位における幾何異性体と考えられる。そこで化合物 22 と両者の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを比較することにより，異性構造を推定した（図 II-21 参照）。13 位の炭素のケミカルシフトは両者と



|       |          |          |          |
|-------|----------|----------|----------|
| C3    | 199.7, s | 199.7, s | 199.5, s |
| C5/C6 | 156.4, s | 156.1, s | 155.6, s |
| C5/C6 | 144.9, s | 144.4, s | 142.8, s |
| C4/C7 | 132.8, d | 132.4, d | 131.9, d |
| C4/C7 | 126.9, d | 126.6, d | 125.2, d |
| C8    | 71.9, d  | 71.0, d  | 38.1, t  |
| C9    | 71.5, d  | 70.2, d  | 67.7, d  |
| C2    | 53.4, t  | 53.4, t  | 53.7, t  |
| C1    | 39.0, s  | 39.0, s  | 39.2, s  |
| C11   | 29.5, q  | 29.9, q  | 28.9, q  |
| C12   | 29.5, q  | 29.9, q  | 28.9, q  |
| C10   | 22.6, q  | 22.6, q  | 23.3, q  |
| C13   | 19.4, q  | 17.6, q  | 22.3, q  |

図 II-21 化合物 31, 32 と 22 の  $^{13}\text{C}$ -NMR

ケミカルシフト

も化合物 22 と比べ高磁場へシフトしていた。これは 8 位の水酸基の立体効果と考えられ、従って、高磁場シフトの大きな化合物 32 の方が混み合った配置をとる。その結果、両化合物の構造を図 II - 21 のように決定した。

本化合物はその構造から megastigmatrienones が酸化して生成したものと考えられる。

#### II · 1 · 4 (3*S*, 5*R*, 6*S*, 9*ξ*) - 5,6-Dihydro-3-hydroxy-5,6-epoxy- $\beta$ -ionol (33) の構造

化合物 33 (淡黄色油状物質, 収量 10 mg) は強い水酸基の吸収 ( $\nu_{\max}$  3400  $\text{cm}^{-1}$ ), *gem*-ジメチル基の吸収 ( $\nu_{\max}$  1382  $\text{cm}^{-1}$ , 1376  $\text{cm}^{-1}$ ), 2 置換トランス二重結合の吸収 (980  $\text{cm}^{-1}$ ) を示した。GC-MS において *m/z* 208 に最大フラグメントを示したが, アセチル体の分子イオンは *m/z* 310 に認められたことから, 化合物 33 は分子量 226 のジオールである。高分解能 MS [ $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$  ( $\text{M}^+ - 18$ ), found 208.1476, calcd. 208.1464] より化合物 33 の分子式を  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$  と決定した。

$^1\text{H-NMR}$  スペクトル (図 II - 24) は *gem*-ジメチル基 [ $\delta_{\text{H}}$  1.00 (3H, s),  $\delta_{\text{H}}$  1.66 (3H, s)],  $\text{CH}_3\text{-CHOR}$  [ $\delta_{\text{H}}$  1.32 (3H, d,  $J = 7\text{Hz}$ ),  $\delta_{\text{H}}$  4.46 (1H, m),  $\delta_{\text{H}}$  4.46 を照射すると  $\delta_{\text{H}}$  1.32 のダブルットはシングレットになった],  $\text{CH}_3\text{-COR}$  [ $\delta_{\text{H}}$  1.22 (3H, s)],  $\text{-CH(OR)-}$  [ $\delta_{\text{H}}$  3.97 (1H, m)] および 2 個のオレフィンプロトン [ $\delta_{\text{H}}$  5.99 (2H, m)] の存在を示した。このことから化合物 33 はトリメチルシクロヘキサノール構造を持ち, カロチノイド分解物であることが示唆された。その結果, 本化合物を 5,6-dihydro-3-hydroxy-5,6-epoxy- $\beta$ -ionol と推定した。この構造を確認するため合成を試みた。

3-Hydroxy- $\beta$ -ionol<sup>40)</sup> を過酸で処理すると 5,6-dihydro-3-hydroxy-5,6-epoxy- $\beta$ -ionol が生成した。3-Hydroxy- $\beta$ -ionol のアセチル体からも同一物質が得られた (図 II - 25)。両者の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを比べたところ, 5 位のメチルプロントが  $\delta_{\text{H}}$  1.22 と  $\delta_{\text{H}}$  1.24 に分離し,

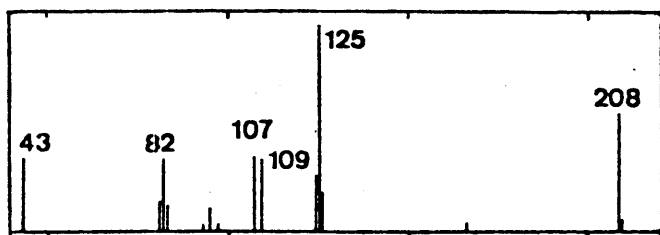


図 II - 2 2 化合物 3 3 のマススペクトル

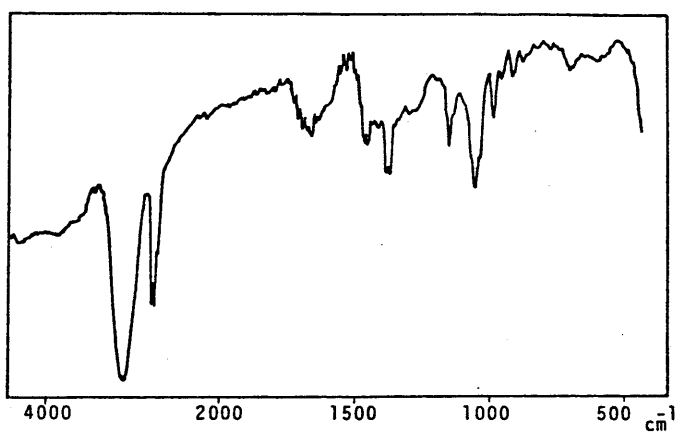


図 II - 2 3 化合物 3 3 の IR スペクトル

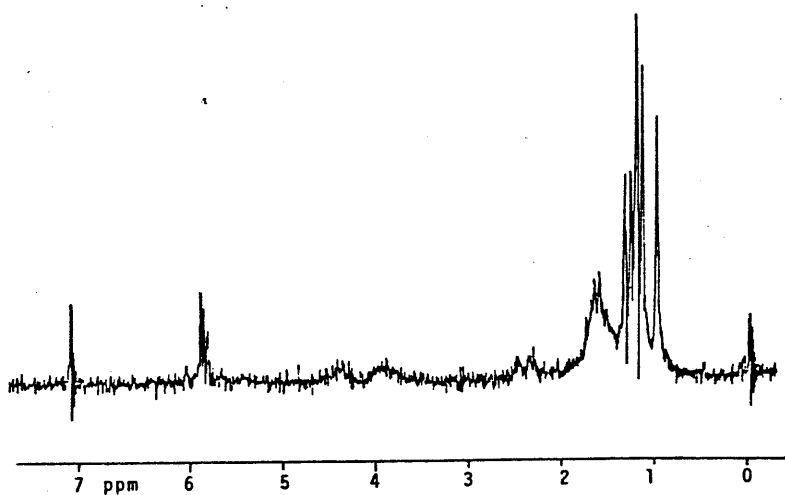


図 II - 2 4 化合物 3 3 の  $^1\text{H}$ -NMR スペクトル

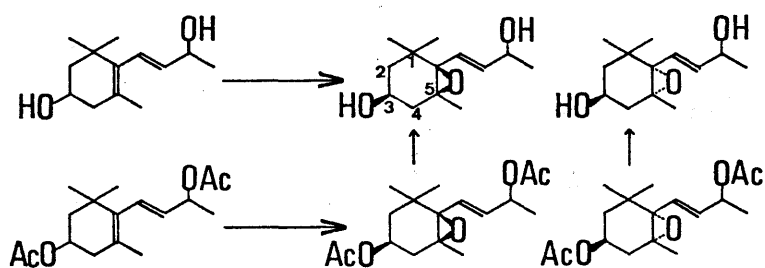


図 II - 25 5,6 - Dihydro - 3 - hydroxy - 5,6 - epoxy -  
 $\beta$  - ionol の合成

その比は前者の場合 1 : 1 で後者の場合 1 : 3 であった。アセチル体をエポキシ化する場合、3 位の水酸基に対してトランス型の方が *gem*-ジメチルによる立体障害が大きい<sup>84)</sup>。つまり、収率の低い  $\delta_{\text{H}} 1.22$  の吸収はトランス型によるものである。その結果、化合物 33 の相対構造を *trans*-5,6-dihydro-3-hydroxy-5,6-epoxy- $\beta$ -ionol と決定した。

化合物 33 を DDQ で酸化し、アセチル化して 3-acetoxy-5,6-dihydro-5,6-epoxy- $\beta$ -ionone に導びいた。この化合物は、既知化合物 (3*S*, 5*R*, 6*S*)-3-acetoxy-5,6-dihydro-5,6-epoxy- $\beta$ -ionone<sup>31)</sup> と完全に一致したことから、化合物 33 を (3*S*, 5*R*, 6*S*, 9 $\xi$ )-5,6-dihydro-3-hydroxy-5,6-epoxy- $\beta$ -ionol と決定した<sup>85)</sup>。本化合物はエポキシカロチノイドと同一の絶対配置を持ち、従って、その C(9)=C(10)の二重結合が酸化開裂して生成したと推定される。

### II・1・5 3-Hydroxyactinidol (35) の構造

化合物 35 (淡黄色油状物質, 収量 1.5 mg) の IR スペクトルは水酸基の吸収 ( $\nu_{\text{max}} 3400 \text{ cm}^{-1}$ ), *gem*-ジメチル基の吸収を示した。GC-MS において  $m/z 181$  に最大フラグメントイオン [ $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2$ , found 181.1220, calcd. 181.1228] を示した。<sup>1</sup>H-NMR スペクトル (図 II -



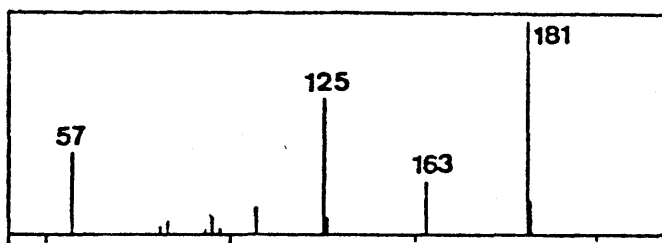


図 II - 2 6 化合物 3 5 のマススペクトル

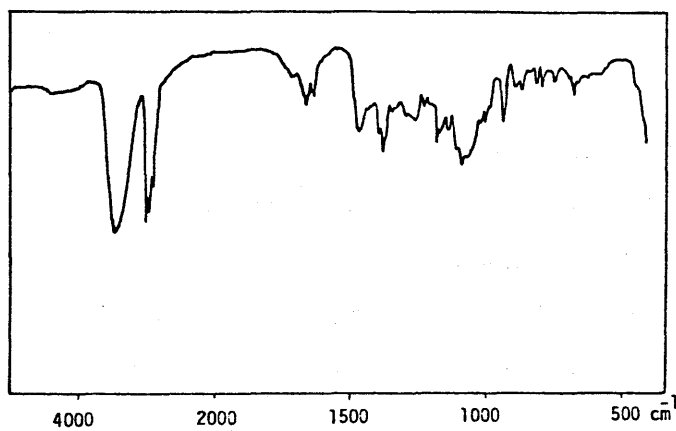


図 II - 2 7 化合物 3 5 の I R スペクトル

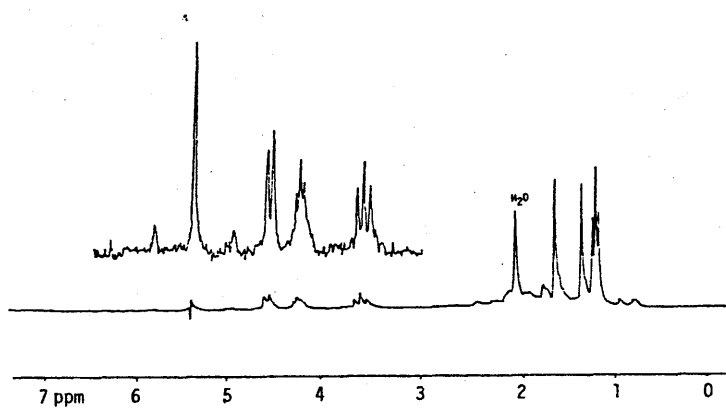


図 II - 2 8 化合物 3 5 の <sup>1</sup>H - NMR スペクトル

28) は  $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-}$  [ $\delta_{\text{H}} 1.27$  (3H, d,  $J=6$  Hz)], *gem*-ジメチル基 [ $\delta_{\text{H}} 1.26$  (3H, s),  $\delta_{\text{H}} 1.41$  (3H, s)],  $\text{CH}_3\text{-C}$  [ $\delta_{\text{H}} 1.67$  (3H, s)], 2個の  $\text{-CH(OH)-}$  [ $\delta_{\text{H}} 3.65$  (1H, quintet,  $J=6$  Hz),  $\delta_{\text{H}} 4.30$  (1H, m)],  $\text{-CH(OR)-}$  [ $\delta_{\text{H}} 4.60$  (1H, d $\times$ d,  $J=1$  Hz, 6Hz)] および 3置換二重結合 [ $\delta_{\text{H}} 5.38$  (1H, d,  $J=1$  Hz)] の存在を示した。 $^1\text{H}\{^1\text{H}\}$ デカップリング実験により部分構造  $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH(OR)-CH=C-}$  が明らかとなった。 $^{13}\text{C-NMR}$  スペクトルより炭素数 13 の化合物であり, 上記部分構造以外にトリメチルシクロヘキサール構造が考えられた。*gem*-ジメチル基が存在することからカロチノイド分解物であることが示唆され, 環構造と上記部分構造を合わせることでより, 化合物 35 を 3-hydroxyactinidol と推定した。既知化合物 3-oxoactinidol (8) を  $\text{LiAlH}_4$  で還元すると化合物 35 が得られたことから, その構造の正しさを確認した。

本化合物は, 前述の (3*S*, 5*R*, 6*S*, 9 $\xi$ )-5,6-dihydro-3-hydroxy-5,6-epoxy- $\beta$ -ionol (33) が酸性条件下で環化して生成したものと考えられた。

#### II・1・6 5,6-Dihydro-5 $\alpha$ -hydroxy-3 $\beta$ ,6 $\beta$ -epoxy- $\beta$ -ionol (34) の構造

化合物 34 ( $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -10.0^\circ$ , 淡黄色油状物質, 収量 20 mg) は, GC-MS において  $m/z$  208 ( $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ , found 208.1460, calcd. 208.1464) に最大フラグメントイオンを示した。アセチル体の分子イオンが  $m/z$  310 に認められたことから, 化合物 34 は分子式  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$  のジオールであった。

化合物 34 の IR スペクトル (図 II-31) は水酸基 ( $\nu_{\text{max}} 3400\text{cm}^{-1}$ ), *gem*-ジメチル基 ( $\nu_{\text{max}} 1384\text{cm}^{-1}$ ,  $1376\text{cm}^{-1}$ ), 2置換トランス二重結合 ( $\nu_{\text{max}} 980\text{cm}^{-1}$ ) の吸収を示した。 $^1\text{H-NMR}$  スペクトルは *gem*-ジメチル基 [ $\delta_{\text{H}} 0.87$  (3H, s),  $\delta_{\text{H}} 1.45$  (3H, s)],  $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-}$  [ $\delta_{\text{H}} 1.32$  (3H, d,  $J=7$  Hz),  $\delta_{\text{H}} 4.50$  (1H, m)],  $\text{CH}_3\text{-C-O-}$

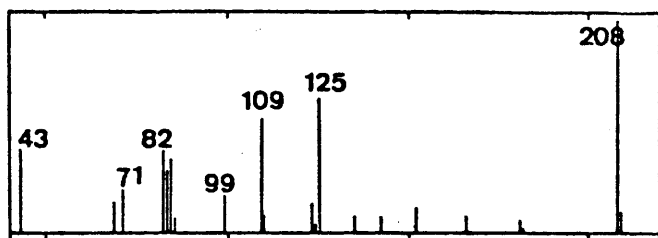


図 II - 29 化合物 34 のマススペクトル

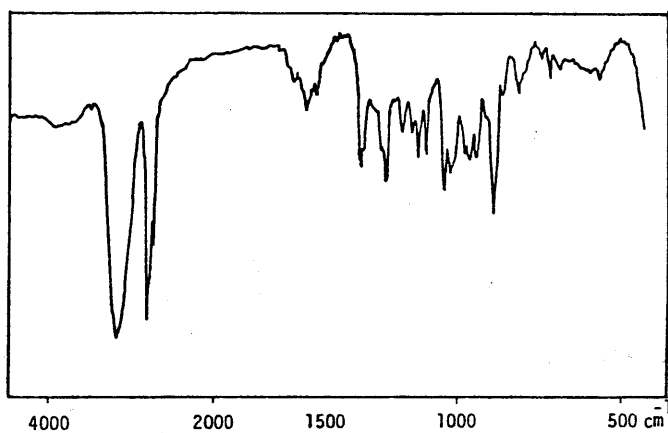


図 II - 30 化合物 34 の IR スペクトル

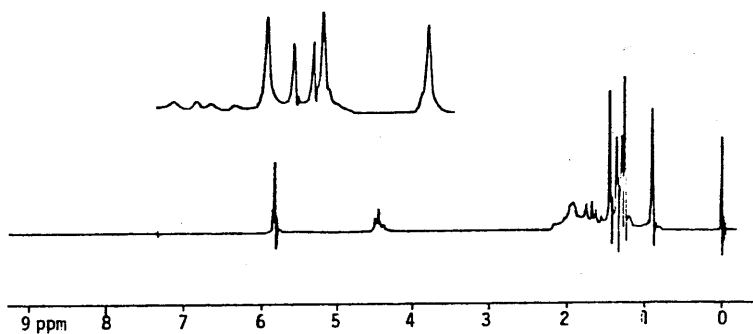


図 II - 31 化合物 34 の  $^1\text{H}$ -NMR スペクトル

$[\delta_{\text{H}} 1.27 (3\text{H}, \text{s})]$  および  $-\text{CH}-\text{O}-$   $[\delta_{\text{H}} 4.56 (1\text{H}, \text{m})]$  の存在を示した。

$^1\text{H}$   $\{^1\text{H}\}$  デカップリング実験により  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$  部分構造と  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OR})-\text{CH}_2-$  部分構造が明らかとなった。 $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルより、化合物 34 は两部分構造と 3 個の 4 級炭素  $[\delta_{\text{C}} 43.4 (\text{s}), \delta_{\text{C}} 81.9 (\text{s}), \delta_{\text{C}} 90.6 (\text{s})]$  から成り、それらを組み合わせることにより、その構造を、5,6-dihydro-5-hydroxy-3,6-epoxy- $\beta$ -ionol と決定した。

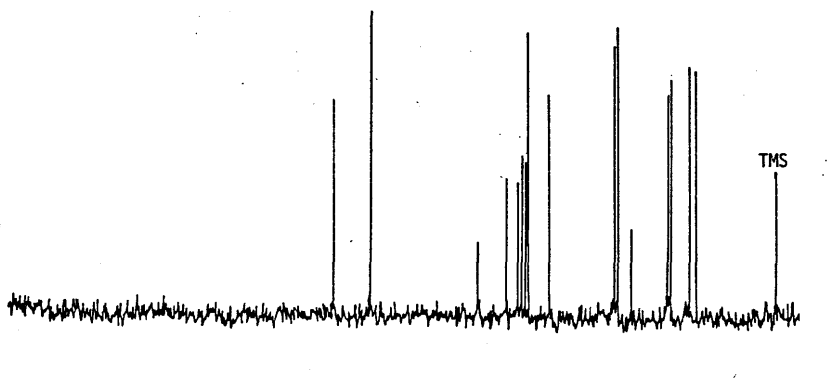


図 II - 3 2 化合物 34 の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトル

$\text{Eu}(\text{fod})_3$  を使ったシフト実験では、側鎖部分のプロトンが大きく移動した。相対構造の確認は合成品と比較して行なった。

3,4-Dehydro- $\beta$ -ionone を出発原料として合成された *trans*-5,6-dihydro-5-hydroxy-3,6-epoxy- $\beta$ -ionol<sup>58)</sup> は、9 位の水酸基の配置が  $\alpha$  と  $\beta$  の混合物であった。薄層クロマトグラフィー（シリカゲル）により分離した  $\alpha$  体が化合物 34 と同一の  $R_f$  値を示し、スペクトルデータが完全に一致したことにより、化合物 34 の相対構造を  $(\pm)$ -2 $\beta$ , 5 $\beta$ -epoxy-2 $\alpha$ -[3 $\alpha$ -hydroxy-1(*E*)-butenyl]-1 $\beta$ , 3,3-

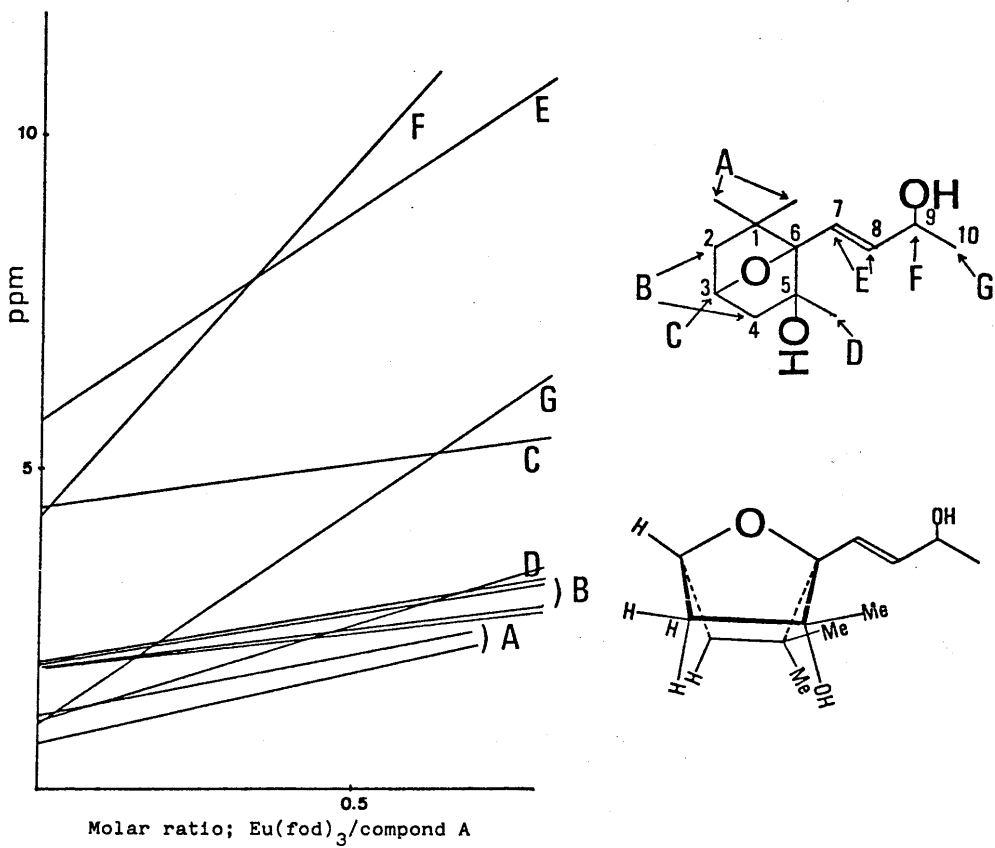


図 II - 3 3 化合物 3 4 の LIS - <sup>1</sup>H - NMR データ

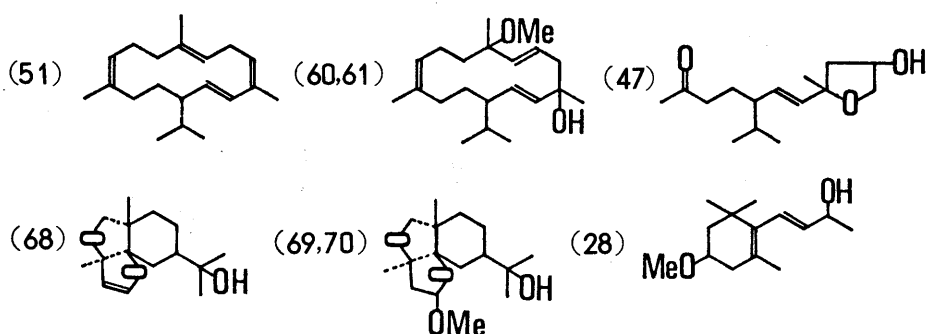
trimethylcyclohexan-1 $\alpha$ -olと決定した。この化合物は化合物 3 3 から酸性条件下で生成したと推定される。

本化合物は常温ではほとんど香気を示さなかったが、同一相対構造を有する合成物を低品位在来種にエタノール溶液として 4 ppm 添加し、たばこ巻として官能検査を行なったところ、Fraction - 1 1 に認められた水府葉たばこ特有の香気を発現した。従って化合物 3 4 を日本在来種水府葉たばこの特徴的な香り成分であると結論した。

## II・2 Fraction-11以外の区分より単離・同定した新規な 香気成分

Fraction-11以外の区分より, 図II-34に示す8種の化合物を単離・  
同定した。

Cembrene (51) および phytuberol (68) は葉たばこ成分として初  
めてのものであった。その他の6種は新規な構造を有するものであった。



図II-34 Fraction-11以外の区分より単離した8種の  
新規な香気成分

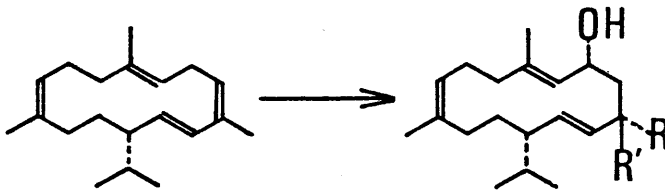
### II・2・1 Cembrene (51) の単離と同定<sup>56)</sup>

化合物51 ( $[\alpha]_D^{25} = +220^\circ$ ; 無色油状物質, 収量4.7mg)のGC-  
MSは,  $m/z$  272に分子イオンを示した ( $C_{20}H_{32}$ , found 272.2501,  
calcd. 272.2506)。IR, UV,  $^1H$ -NMRスペクトルは, 小林<sup>71)</sup> お  
よび Dauben<sup>73)</sup> により報告された cembrene のスペクトルデータと一致し  
た。  $^{13}C$ -NMRスペクトルも小林<sup>72)</sup> により合成された cembrene のそれと  
一致したので化合物51を cembrene と同定した。

タバコ葉表面には緑葉一枚あたり約70万本の毛茸が密生しており,<sup>86)</sup>  
その先端よりジテルペノイドである  $\alpha$ -,  $\beta$ -2,7,11-thunbergatrien-  
4,6-diol とラブダノイドが分泌されている。<sup>21)</sup> それらの酸化分解物が葉た  
ばこの香気成分の重要な一群であることが明らかにされており,<sup>48, 52)</sup> 水府葉た

ばこの水蒸気蒸留中性画分の構成成分としても、サンバーガノイド関連化合物が大きな割合を占めることが前章であきらかとなった。Cembrene は松の精油成分として報告されたジテルペノイドで、その14員環構造から、 $\alpha$ -、 $\beta$ -2,7,11-thunbergatrien-4,6-diolの前駆体と推定されていた。<sup>64)</sup> ゲラニルゲラニルピロリン酸エステルが14員環に環化し、イソプロピル基が(S)配置をとった化合物で、<sup>73)</sup>  $\alpha$ -、 $\beta$ -2,7,11-thunbergatrien-4,6-diolと同一の骨格を有している。しかし、葉たばこ成分として報告された例は他になく、水府葉たばこから初めて単離したものである。

Cembrene の生葉中の量を、 $m/z$  272, 257, 229のマスフラグメントグラフィーにより測定した。その結果、微量であるが約4.5  $\mu\text{g/g}$  の存在が認められたことから、 $\alpha$ -、 $\beta$ -2,7,11-thunbergatrien-4,6-diolの前駆体であることが強く示唆された。



Cembrene (51)

$R = \text{OH}, R' = \text{CH}_3;$

$\alpha$ -2,7,11-Thunbergatrien-4,6-diol (53)

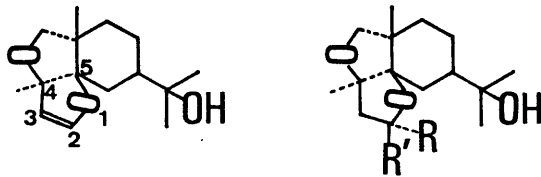
$R = \text{CH}_3, R' = \text{OH};$

$\beta$ -2,7,11-Thunbergatrien-4,6-diol (52)

図II-35 Cembrene(51)より $\alpha$ -、 $\beta$ -2,7,11-thunbergatrien-4,6-diolの生成

II・2・2 Phytuberol (68) の単離と同定, および 2,3-  
dihydro-2-methoxyphytuberols (69, 70)  
の構造

化合物 68 (淡黄色油状物質, 収量 2.5 mg) の GC-MS は,  $m/z$  252 ( $M^+$ ), 223, 207, 205, 149 に主要なフラグメントイオンを示した。高分解能 MS より分子式は  $C_{15}H_{24}O_3$  (found 252.1740, calcd. 252.1726) であった。IR および  $^1H$ -NMR スペクトルは phytuberol<sup>65)</sup> と完全に一致したことから, 化合物 68 を phytuberol と決定した。Phytuberol はタバコと同じナス科の植物であるジャガイモのファイトアレキシンとして報告された化合物である。



(68)

$R = OCH_3, R' = H$ ;

2,3-Dihydro-2 $\alpha$ -methoxyphytuberol (69)

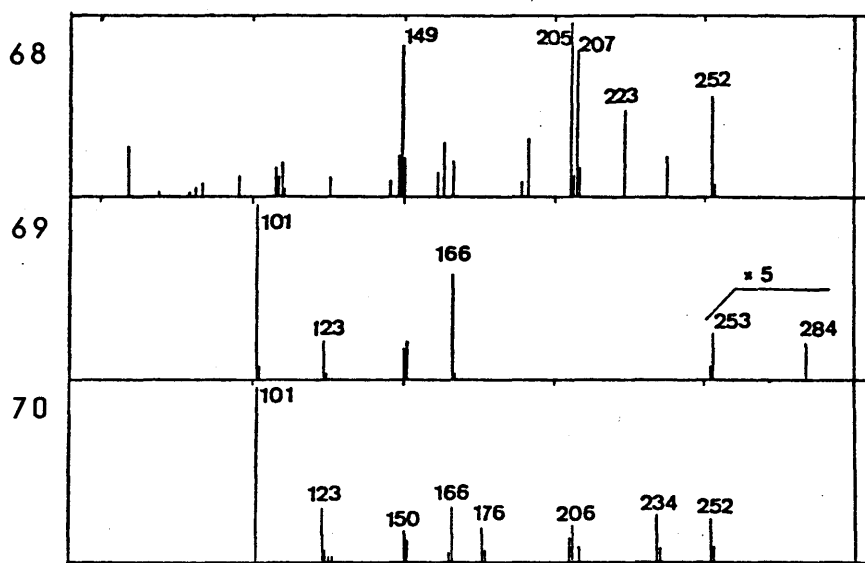
$R = H, R' = OCH_3$ ;

2,3-Dihydro-2 $\beta$ -methoxyphytuberol (70)

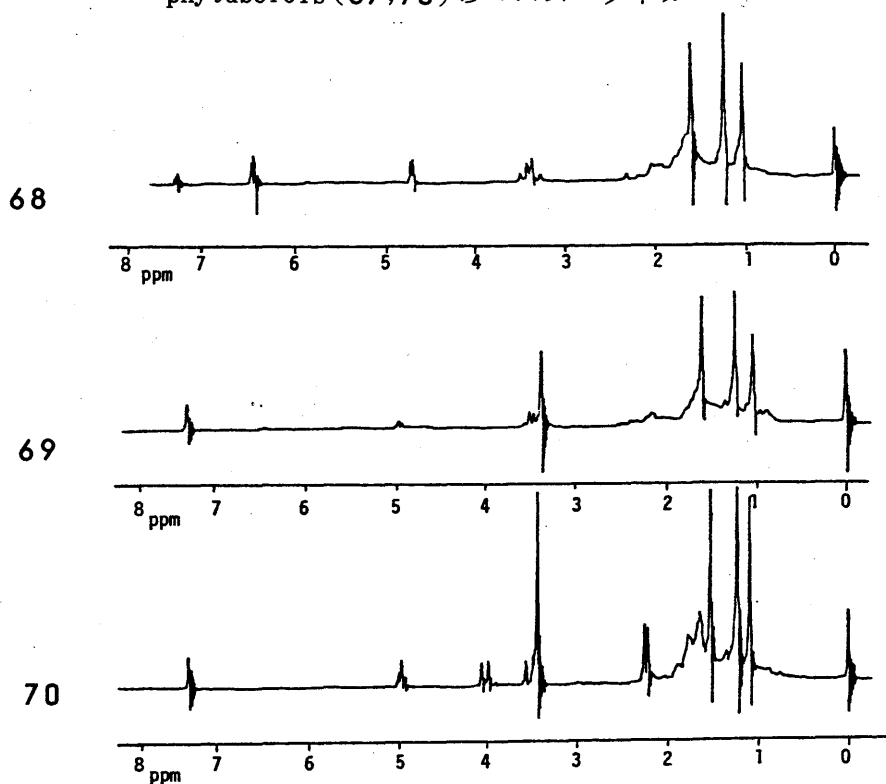
図 II - 3 6 Phytuberol (68) および 2,3-dihydro-  
2-methoxyphytuberols (69,70)

化合物 69 (淡黄色油状物質, 収量 4.2 mg) の  $^1H$ -NMR スペクトルは, phytuberol のオレフィンプロトン [ $\delta_H$  4.66 (1H, d,  $J = 2.7$  Hz),  $\delta_H$  6.43 (1H, d,  $J = 2.7$  Hz)] のかわりに, メトキシ基 [ $\delta_H$  3.36 (3H, s)], メチレンプロトン [ $\delta_H$  1.98 (1H, d $\times$ d,  $J = 2.5$  Hz, 14.0 Hz),  $\delta_H$  2.34 (1H, d $\times$ d,  $J = 5.5$  Hz, 14.0 Hz)] および酸素原子に隣接するメチンプロトン [ $\delta_H$  4.94 (1H, d $\times$ d,  $J = 5.5$  Hz, 14.0 Hz)] の吸収を示した。その





☒ II - 3 7 Phytuberol (68)および2,3-dihydro-2-methoxy-phytuberols (69,70)のマススペクトル



☒ II - 3 8 Phytuberol (68)および2,3-dihydro-2-methoxy-phytuberols (69,70)の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル

結果、化合物 69 を phytuberol の 2 位におけるメトキシ化合物と決定した。化合物 70 は化合物 69 の異性体であった。カルボニル基の  $\alpha$  位のメチレンプロトンの結合定数より前者を 2,3-dihydro-2 $\alpha$ -methoxy-phytuberol, 後者を 2,3-dihydro-2 $\beta$ -methoxyphytuberol と決定した。両者は phytuberol から、シリカゲルの存在でメタノールと反応して生成した。

### II・2・3 その他の新規な化合物の構造

#### (1) 1,4-Epoxy-2-hydroxy-7-isopropyl-4-methyl-10-oxo-5E-undecene (47) の構造

化合物 47 (淡黄色油状物質, 収量 3 mg) は  $m/z$  254 に分子イオンを示し, IR および  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルから, イソプロピル基 [ $\nu_{\max}$  1370  $\text{cm}^{-1}$ , 1385  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta_{\text{H}}$  0.85 (3H, d,  $J=5\text{ Hz}$ ),  $\delta_{\text{H}}$  0.91 (3H, d,  $J=5\text{ Hz}$ )], 2 置換トランス二重結合 [ $\nu_{\max}$  980  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta_{\text{H}}$  5.58 (2H, m)], カルボニル基 [ $\nu_{\max}$  1714  $\text{cm}^{-1}$ ], 2 個のメチル基 [ $\delta_{\text{H}}$  1.34 (3H, s),  $\delta_{\text{H}}$  2.14 (3H, s)],  $-\text{CH}_2-\text{O}-$  [ $\delta_{\text{H}}$  3.84 (1H, d $\times$ d,  $J=2\text{ Hz}, 10\text{ Hz}$ ),  $\delta_{\text{H}}$  4.09 (1H, d $\times$ d,  $J=10\text{ Hz}, 4\text{ Hz}$ )],  $-\text{CH}(\text{OH})-$  [ $\delta_{\text{H}}$  4.50 (1H, m)] の存在を示した。これは化合物 49 の 10 位がカルボニル基に酸化された構造を示唆する。従って化合物 47 を 1,4-epoxy-2-hydroxy-7-isopropyl-4-methyl-10-oxo-5E-undecene と決定した。

#### (2) 8-Methoxy-2,6,11-thunbergatrien-4-ols (60,61) の構造

化合物 68 (無色油状物質, 収量 4 mg) は,  $m/z$  320 ( $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_2$ , found 320.2729, calcd. 320.2717) に分子イオンを示し, IR および  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルはイソプロピル基 [ $\nu_{\max}$  1370  $\text{cm}^{-1}$ , 1385  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta_{\text{H}}$  0.82 (3H, d,  $J=5\text{ Hz}$ ),  $\delta_{\text{H}}$  0.88 (3H, d,  $J=5\text{ Hz}$ )], 2 置換トランス二重結合 [ $\nu_{\max}$  979  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta_{\text{H}}$  2.30 (2H, m)] の存在を示した。他に 4 個のメチル基 [ $\delta_{\text{H}}$  1.24 (3H, s),  $\delta_{\text{H}}$  1.37 (3H, s),

$\delta_{\text{H}} 1.49$  (3H, s),  $\delta_{\text{H}} 3.13$  (3H, s)] および 3 個のオレフィンプロトン [ $\delta_{\text{H}} 5.25$  (1H, m),  $\delta_{\text{H}} 5.62$  (2H, m)] が存在した。これは  $\alpha$ -2,6,11-thunbergatrien-4,8-diol (57) の 8 位の水酸基がメチル化されたものに相当し、従って、本化合物を  $\alpha$ -8-methoxy-2,6,11-thunbergatrien-4-ol と決定した。

化合物 61 (無色油状物質, 収量 4mg) は, 化合物 60 の異性体で,  $\beta$ -2,6,11-thunbergatrien-4,8-diol (58) の 8 位の水酸基のメチル化物に相当したので,  $\beta$ -8-methoxy-2,6,11-thunbergatrien-4-ol と決定した。

### (3) 3-Methoxy- $\beta$ -ionol (28) の構造

化合物 28 (無色油状物質, 収量 3mg) は,  $m/z$  224 ( $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_2$ , found 224.1792, calcd. 224.1777) に分子イオンを示した。IR および  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルは *gem*-ジメチル基 [ $\nu_{\text{max}} 1385\text{ cm}^{-1}$ ,  $1376\text{ cm}^{-1}$ ;  $\delta_{\text{H}} 1.07$  (6H, s)], 2 置換トランス二重結合 [ $\nu_{\text{max}} 980\text{ cm}^{-1}$ ;  $\delta_{\text{H}} 5.25$  (1H, d $\times$ d,  $J=7\text{ Hz}$ , 6 Hz),  $\delta_{\text{H}} 5.95$  (1H, d,  $J=7\text{ Hz}$ )],  $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-}$  [ $\delta_{\text{H}} 1.31$  (3H, d,  $J=7\text{ Hz}$ ),  $\delta_{\text{H}} 3.73$  (1H, m)], 2 個のメチル基 [ $\delta_{\text{H}} 1.67$  (3H, s),  $\delta_{\text{H}} 3.35$  (3H, s)],  $\text{-CH-O-}$  [ $\delta_{\text{H}} 3.95$  (1H, m)] の存在を示した。これは 3-hydroxy- $\beta$ -ionol<sup>40)</sup> (27) の 3 位の水酸基がメチル化したものに相当するため, 化合物 28 を 3-methoxy- $\beta$ -ionol (28) と決定した。

## II・3 生葉より単離・同定した脂肪族アルデヒド<sup>60)</sup>

生葉の水蒸気蒸留中性画分より, 3 種の脂肪族アルデヒドを, タバコ成分として初めて単離・同定した。

### (1) *Z, Z, Z*-8, 11, 14-heptadecatrienal (106)

化合物 106 (無色油状物質, 収量 10mg) は,  $m/z$  248 に分子イオンを示した。IR および  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルよりアルデヒド基 [ $\nu_{\text{max}} 2710\text{ cm}^{-1}$ ;  $\delta_{\text{H}} 9.73$  (1H, t,  $J=1.7\text{ Hz}$ )], 2 置換シス二重結合

[ $\nu_{\max}$  715  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta_{\text{H}}$  5.33 (6H, m)] の存在が示された。 $^1\text{H-NMR}$  スペクトルより  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$  および  $\text{CH}_2-\text{CH}_2=$  部分構造が考えられ、化合物 106 を *Z, Z, Z*-8,11,14-heptadecatrienal と推定した。本化合物はキュウリより単離されているので、そのスペクトルデータ<sup>89)</sup>を化合物 106 のそれと比較したところ、両者は完全に一致した。

(2) *Z, Z*-8,11-heptadecadienal (105)

化合物 105 (無色油状物質, 収量 2mg) は, MS および IR,  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルより, 化合物 104 のジヒドロ体であった。本化合物のスペクトルデータはキュウリより単離された *Z, Z*-8,11-heptadecadienal<sup>89)</sup> のスペクトルデータと完全に一致した。

(3) Pentadecanal (104)

化合物 104 (無色油状物質, 収量 2.5mg) は,  $m/z$  226 に分子イオンを示し, IR および  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルから飽和脂肪族アルデヒドであった。各種スペクトルデータより本化合物を pentadecanal と同定し<sup>90,91)</sup> た。

## II・4 実験の部

### II・4・1 化合物 49, 50

(i) 1,4-Epoxy-2,10-dihydroxy-7-isopropyl-4-methyl-5*E*-undecene (49)

MS (70 eV);  $m/z$  256 ( $\text{M}^+$ , 3%), 43 (100), 101 (62), 93 (43), 69 (35), 127 (35), 81 (31), 41 (29), 109 (28), 55 (26), 95 (25), 107 (24), 121 (23), 67 (21), 83 (21), 45 (17), 71 (17), 123 (17), 43 (14), 79 (13), 91 (12), 119 (12), 81 (11), 85 (11), 125 (11), 135 (11), 122 (10), 133 (10).

高分解能 MS;  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_3$  ( $\text{M}^+$ ), found 256.2022, calcd. 256.2039;

$C_{12}H_{21}O_3$ , found 213.1509, calcd. 213.1491;  $C_{13}H_{23}O_2$ ,  
found 211.1729, calcd. 211.1699;  $C_{12}H_{21}O_2$ , found 197.1544,  
calcd. 197.1542;  $C_{11}H_{19}O_2$ , found 183.1385, calcd. 183.  
1386;  $C_7H_{11}O_2$ , found 127.0757, calcd. 127.0756;  $C_5H_9O_2$ ,  
found 101.0600, calcd. 101.0603;  $C_2H_5O$ , found 45.0352,  
calcd. 45.0341;  $C_3H_7O$ , found 59.0495, calcd. 59.0497;  
 $C_4H_9O$ , found 73.0640, calcd. 73.0654;  $C_8H_{17}O$ , found 129.  
1250, calcd. 129.1280;  $C_{10}H_{19}O$ , found 155.1427, calcd.  
155.1437.

IR  $\nu_{\max}^{film}$ ;  $3400\text{cm}^{-1}$  (br), 2970 (s), 2940 (s), 2870 (s),  
1710 (m), 1659 (m), 1462 (m), 1385 (s), 1373 (s),  
1096 (m), 1052 (m), 980 (s), 841 (m), 780 (m).

$^1\text{H-NMR}$   $\delta_{\text{H}}^{\text{CDCl}_3}$ ; 0.82 (3H, d,  $J=5.0\text{Hz}$ ), 0.88 (3H, d,  
 $J=5.0\text{Hz}$ ), 1.18 (3H, d,  $J=6.5\text{Hz}$ ), 1.36 (3H, s), ca. 1.4~  
1.9 (ca. 6H, m), 2.07 (2H, m), 3.78 (1H, m), 3.86 (1H, m),  
4.12 (1H, m), 4.50 (1H, m), 5.62 (2H, m).

$^{13}\text{C-NMR}$   $\delta_{\text{C}}^{\text{CDCl}_3}$ ; 图 II - 8 参照.

$[\alpha]_D^{25}$ ;  $-8.4^\circ$  (589 nm),  $-7.8^\circ$  (577),  $-8.1^\circ$  (546),  
 $-13.2^\circ$  (435),  $-22.2^\circ$  (365), ( $c=0.4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

(ii) 1,4-Epoxy -2,10-dihydroxy -7-isopropyl -4-methyl -5E-  
undecene (50)

MS (70 eV);  $m/z$  256 ( $M^+$ , 3%), 43 (100), 127 (64),  
101 (53), 93 (50), 69 (48), 55 (42), 81 (37), 95 (34),  
113 (34), 95 (32), 79 (29), 107 (28), 109 (28), 41  
(26), 67 (25), 71 (25), 121 (25), 119 (23), 123 (21),  
77 (20), 177 (20), 83 (18), 91 (17), 105 (15), 109  
(15), 83 (15), 153 (15), 181 (15).

高分解能 MS;  $C_{15}H_{23}O_3$  ( $M^+$ , 3%), found 256.2045, calcd. 256.

2039;  $C_{12}H_{21}O_3$ , found 213.1454, calcd. 213.1491;  $C_{11}H_{19}O_2$ , found 183.1400, calcd. 183.1386;  $C_7H_{11}O_2$ , found 127.0800, calcd. 127.0756;  $C_5H_9O_2$ , found 101.0593, calcd. 101.0603;  $C_{10}H_{19}O$ , found 155.1416, calcd. 155.1437.

IR  $\nu_{\max}^{film}$ ;  $3400\text{ cm}^{-1}$  (br), 2970 (s), 2940 (s), 2870 (s), 1710 (m), 1659 (m), 1461 (m), 1378 (s), 1370 (s), 1099 (m), 1067 (m), 1045 (m), 980 (s), 839 (m), 780 (m).

$^1\text{H-NMR}$   $\delta_{\text{H TMS}}^{\text{CDCl}_3}$ ; 0.85 (3H, d,  $J=5.0\text{ Hz}$ ), 0.89 (3H, d,  $J=5.0\text{ Hz}$ ), 1.19 (3H, d,  $J=6.5\text{ Hz}$ ), 1.47 (3H, s), ca. 1.4~1.9 (ca. 6H, m), 2.26 (2H, m), 3.78 (1H, m), 3.89 (2H, m), 4.52 (1H, m), 5.44 (2H, m).

$^{13}\text{C-NMR}$   $\delta_{\text{C TMS}}^{\text{CDCl}_3}$ ; 図 II - 8 参照.

$[\alpha]^{25}$ ;  $-4.4^\circ$  (589 nm),  $-14.9^\circ$  (577),  $-14.1^\circ$  (546),  $-24.2^\circ$  (435),  $-24.6^\circ$  (365), ( $c=0.2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

(iii) 化合物 49 および 50 のアセチル化

化合物 49 (13 mg) を乾燥ピリジンと無水酢酸に溶解させ室温で5時間反応させた。過剰の無水物をメタノールで処理した後、反応液に水を加え生成したジアセテート (15 mg) をエチルエーテルで抽出した。ジアセテートのスペクトルデータを示す。

MS (70 eV);  $m/z$  340 ( $\text{M}^+$ , 0.6%), 43 (100), 82 (40), 95 (33), 109 (29), 41 (21), 55 (19), 81 (19), 59 (13), 28 (12), 93 (11), 135 (11), 177 (10).

$^1\text{H-NMR}$   $\delta_{\text{H TMS}}^{\text{CDCl}_3}$ ; 0.82 (3H, d,  $J=5.0\text{ Hz}$ ), 0.88 (3H, d,  $J=5.0\text{ Hz}$ ), 1.20 (3H, d,  $J=6.5\text{ Hz}$ ), 1.36 (3H, s), ca. 1.4~1.9 (ca. 6H, m), 2.26 (6H, s), 2.15 (2H, m), 3.88 (1H, m), 4.28 (1H, m), 4.93 (1H, m), 5.50 (2H, m), 5.66 (1H, m).

(iv) 5-Acetoxy-2-isopropyl hexanal

MS (70 eV);  $m/z$  157 ( $M^+-COCH_3$ , 3%), 43 (100), 69 (60), 55 (55), 41 (39), 70 (23), 98 (23), 56 (19), 71 (16), 83 (16), 97 (16), 27 (14), 39 (14), 29 (12), 28 (10), 112 (10), 125 (10).

IR  $\nu_{max}^{film}$ ; 2970  $cm^{-1}$  (m), 2940 (m), 2870 (m), 1739 (s), 1721 (s), 1480 (m), 1370 (m), 1243 (s), 1132 (m), 1050 (m), 1025 (m), 950 (m), 612 (m).

$^1H-NMR$   $\delta_H^{CDCl_3}$ ; 0.99 (6H, m), 1.23 (3H, d,  $J=6.5$  Hz), ca. 1.4~1.8 (ca. 6H, m), 2.07 (3H, s), 4.97 (1H, m), 9.65 (1H, m).

#### II・4・2 化合物36

##### (i) 8, 9-Dehydrotheaspirone (36)

MS (70 eV);  $m/z$  206 ( $M^+$ , 19%), 191 (6), 150 (27), 136 (14), 121 (10), 108 (65), 93 (33), 43 (100).

$^1H-NMR$   $\delta_H^{CDCl_3}$ ; 1.00 (3H, s), 1.08 (3H, s), 1.80 (3H, broad s), 1.96 (3H, d,  $J=1$  Hz), 2.16 (1H, d,  $J=16$  Hz), 2.43 (1H, d,  $J=16$  Hz), 2.45 (1H, d $\times$ d,  $J=16$  Hz, 2 Hz), 3.04 (1H, d $\times$ d,  $J=16$  Hz, 2 Hz), 4.51 (1H, m), 5.67 (1H, s).

##### (ii) Dehydroblumenol B

MS (70 eV);  $m/z$  224 ( $M^+$ , 0%), 206 (5), 168 (31), 150 (11), 111 (100), 108 (18), 93 (15), 43 (92).

$^1H-NMR$   $\delta_H^{CDCl_3}$ ; 1.02 (6H, s), 1.64 (3H, s), 2.09 (3H, s) 5.81 (1H, s).

##### (iii) Blumenol A より 8, 9-dehydrotheaspirone の調製

Blumenol A (3mg) および platinumoxide (5mg) をエチルアセテート (2ml) 中で攪拌しながら水素ガスと反応させた。反応の進行はGCで確認しながら行ない、反応液から分取GCにより blumenol B を単離した (2.5mg)。得られた blumenol B に pyridinium chlorochromate (1mg)

を加えクロロホルム ( 5 ml ) 中で 30 分反応させた後、分取 GC により 8,9-dehydrotheaspirone ( 1.5 mg ) を単離した。

#### II・4・3 化合物 31, 32

(i) 8,9-Dihydro-8,9-dihydroxymegastigmatrienones ( 31, 32 )

MS ( 70 eV ) ;  $m/z$  180 ( $M^+ - 44$ , 72%), 165 (63), 161 (33), 147 (60), 133 (37), 123 (39), 119 (58), 109 (31), 95 (42), 91 (53), 79 (34), 77 (42), 67 (34), 55 (38), 45 (100), 43 (69), 41 (95).

IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ ; 3360  $\text{cm}^{-1}$  (s), 2915 (s), 1658 (s), 1586 (s), 1368 (s), 1279 (s), 1137 (m), 990 (m), 896 (m), 727 (m).

(ii) 8,9-Dihydro-8,9-dihydroxymegastigmatrienone ( 31 )

$^1\text{H-NMR}$   $\delta_{\text{H}}^{\text{CDCl}_3}$ ; 1.21 (3H, d,  $J=6\text{Hz}$ ), 1.30 (3H, s), 1.39 (3H, s), 2.07 (3H, s), 2.33 (2H, s), 3.68 (1H, m), 4.58 (1H, m), 5.82 (1H, d,  $J=10\text{Hz}$ ), 5.95 (1H, s).

$^{13}\text{C-NMR}$   $\delta_{\text{C}}^{\text{CDCl}_3}$ ; 199.7 (s), 156.4 (s), 144.9 (s), 132.8 (d), 126.9 (d), 71.9 (d), 71.5 (d), 53.4 (t), 39.0 (s), 29.5 (q), 29.5 (q), 22.6 (q), 19.4 (q).

(iii) 8,9-Dihydro-8,9-dihydroxymegastigmatrienone ( 32 )

$^1\text{H-NMR}$   $\delta_{\text{H}}^{\text{CDCl}_3}$ ; 1.19 (3H, d,  $J=6\text{Hz}$ ), 1.27 (3H, s), 1.37 (3H, s), 2.07 (3H, s), 2.33 (2H, m), 3.92 (1H, m), 4.82 (1H, m), 5.97 (1H, d,  $J=10\text{Hz}$ ), 5.95 (1H, s).

$^{13}\text{C-NMR}$   $\delta_{\text{C}}^{\text{CDCl}_3}$ ; 199.7 (s), 156.1 (s), 144.4 (s), 132.4 (d), 126.6 (d), 71.0 (d), 70.2 (d), 53.4 (t), 39.0 (s), 29.9 (q), 29.9 (q), 22.6 (q), 17.6 (q).

(iv) 化合物 31 のジアセテート

MS ( 20 eV ) ;  $m/z$  308 ( $M^+$ , 1%), 246 (6), 222 (57), 206 (23), 180 (100), 179 (24), 115 (37), 199 (21), 197



(19), 135 (17), 133 (16), 121 (15), 119 (17), 109 (13), 107 (15), 105 (19), 95 (19), 93 (19), 91 (35), 87 (15), 79 (22), 77 (25), 69 (18), 67 (16), 57 (24), 55 (29).

IR  $\nu_{\max}^{\text{film}}$ ; 2915  $\text{cm}^{-1}$  (s), 1738 (s), 1658 (s), 1586 (s), 1368 (s), 1270 (s), 1135 (m), 896 (m), 705 (m), 613 (m).

$^1\text{H-NMR}$   $\delta_{\text{H TMS}}^{\text{CDCl}_3}$ ; 1.28 (3H, d,  $J=6\text{Hz}$ ), 1.37 (3H, s), 1.42 (3H, s), 2.09 (6H, s), 2.11 (3H, s), 2.38 (2H, m), 5.16 (1H, m), 5.71 (1H, d,  $J=10\text{Hz}$ ), 6.18 (1H, d $\times$ d,  $J=10\text{Hz}$ , 6Hz), 6.00 (1H, s).

(V) 化合物 32 のジアセテート

MS (20 eV);  $m/z$  308 ( $\text{M}^+$ , 1%), 264 (6), 222 (57), 206 (23), 180 (100).

IR  $\nu_{\max}^{\text{film}}$ ; 1738  $\text{cm}^{-1}$  (s), 1658 (s), 1368 (s).

$^1\text{H-NMR}$   $\delta_{\text{H TMS}}^{\text{CDCl}_3}$ ; 1.30 (3H, d,  $J=6\text{Hz}$ ), 1.36 (3H, s), 1.42 (3H, s), 2.06 (3H, s), 2.11 (6H, s), 2.37 (2H, m), 5.12 (1H, m), 5.75 (1H, d,  $J=10\text{Hz}$ ), 6.19 (1H, d $\times$ d,  $J=10\text{Hz}$ , 4Hz), 6.02 (1H, s).

II · 4 · 4 化合物 33

(i) (3*S*, 5*R*, 6*S*, 9 *$\xi$* )-5,6-Dihydro-3-hydroxy-5,6-epoxy- $\beta$ -ionol (33)

MS (70 eV);  $m/z$  208 ( $\text{M}^+$ -18, 26%), 43 (100), 125 (53), 82 (25), 41 (21), 107 (17), 79 (17), 55 (17), 181 (15), 109 (15), 57 (15), 125 (13), 93 (13), 81 (13), 123 (11), 95 (11), 70 (11).

高分解能 MS;  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ , found 208.1476, calcd. 208.1464.

IR  $\nu_{\max}^{\text{film}}$ ; 3380  $\text{cm}^{-1}$  (s), 2970 (s), 1660 (m), 1450 (m).

1382 (m), 1367 (s), 1147 (m), 1057 (s), 980 (s),  
907 (m).

$[\alpha]^{25}$ ;  $-77.3^\circ$  (589 nm),  $-68.4^\circ$  (577),  $-76.4^\circ$  (546),  
 $-151.1^\circ$  (435),  $-253.8^\circ$  (365), ( $c=0.2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

$^1\text{H-NMR}$   $\delta_{\text{H}}^{\text{CDCl}_3}$ ; 1.00 (3H, s), 1.16 (3H, s), 1.22 (3H, s),  
1.32 (3H, d,  $J=7\text{Hz}$ ), 3.97 (1H, m), 4.46 (1H, m),  
5.99 (2H, m).

(ii) 5,6-Dihydro-3-hydroxy-5,6-epoxy- $\beta$ -ionol

合成した 3-hydroxy- $\beta$ -ionol<sup>40)</sup> (50 mg) のクロロホルム溶液 (1 ml) に氷冷しながら, *m*-chloroperbenzoic acid (20 mg) のクロロホルム溶液 (1 ml) を除々に加え, 混合物を一昼夜 5°C で攪拌した。反応溶液をクロロホルム (10 ml) で希釈し, 炭酸カリウム飽和溶液で3回洗浄し, 硫酸ナトリウムで脱水後, 濃縮した。濃縮物の分取 GC により, 5,6-dihydro-3-hydroxy-5,6-epoxy- $\beta$ -ionol (7 mg) を単離した。

IR スペクトルおよび GC-MS は化合物 33 と同じであった。 $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta_{\text{H}}^{\text{CDCl}_3}$ ; 1.00 (3H, s), 1.16 (3H, s), 1.22 (3H  $\times$   $\frac{1}{2}$ , s), 1.24 (3H  $\times$   $\frac{1}{2}$ , s), 1.32 (3H, d,  $J=7\text{Hz}$ ), 3.97 (1H, m), 4.46 (1H, m), 5.99 (2H, m).

(iii) 3-Acetoxy- $\beta$ -ionol より 5,6-dihydro-3-hydroxy-5,6-epoxy- $\beta$ -ionol の調製

合成した 3-hydroxy- $\beta$ -ionol (200 mg) を乾燥ピリジン (1 ml) と無水酢酸 (0.5 ml) に溶かし, 混合物を一昼夜, 室温で放置した。混合物から分取 GC により 3-acetoxy- $\beta$ -ionol acetate (24 mg) を得た。

MS (70 eV);  $m/z$  234 ( $\text{M}^+$ -18-42, 1%), 159 (100), 43 (36), 131 (34), 91 (29), 174 (25), 41 (22), 144 (21), 177 (21), 105 (21).

IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ ; 2975  $\text{cm}^{-1}$  (s), 1740 (s), 1455 (m), 1373 (s),

1243 (s), 1153 (m), 1142 (s), 973 (m), 952 (m), 610 (m).

$^1\text{H-NMR}$   $\delta_{\text{H}}^{\text{CDCl}_3}$ ; 1.05 (3H, s), 1.19 (3H, s), 1.38 (3H, d,  $J=7\text{Hz}$ ), 1.71 (3H, s), 2.11 (6H, s), 5.15 (1H, m), 5.40~, 5.60 (2H, m), 6.16 (1H, d,  $J=16\text{Hz}$ ).

得られた 3-acetoxy- $\beta$ -ionol acetate をクロロホルム (1ml) に溶解させ、氷冷しながら *m*-chloroperbenzoic acid (30mg) のクロロホルム溶液 (1ml) を徐々に加えた。混合物を一昼夜 5°C で攪拌し、3-acetoxy-5,6-dihydro-5,6-epoxy- $\beta$ -ionol acetate の *trans* 体と *cis* 体の混合物 (18mg) を得た。このジアセテート (15mg) をメタノール (3ml) に溶かし、1N KOH 水溶液 (1ml) と混合して室温に 30分放置した。反応混合物を水で希釈した後、エチルエーテルで5回抽出した。減圧下で濃縮し、分取GCにより、5,6-dihydro-3-hydroxy-5,6-epoxy- $\beta$ -ionol (7mg) を単離した。

IR スペクトルおよび GC-MS は化合物 33 と同じであった。 $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta_{\text{H}}^{\text{CDCl}_3}$ ; 1.00 (3H, s), 1.16 (3H, s), 1.22 (3H $\times$ 1/4, s), 1.24 (3H $\times$ 3/4, s), 1.32 (3H, d,  $J=7\text{Hz}$ ), 3.97 (1H, m), 4.46 (1H, m), 5.99 (2H, m).

(v) 化合物 33 より 5,6-dihydro-3-acetoxy-5,6-epoxy- $\beta$ -ionone の調製

2,3-Dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone (DDQ, 20mg) を乾燥ジオキサン (1ml) に溶解させ、化合物 33 (4.5mg) の乾燥ジオキサン溶液 (1ml) 中に徐々に添加した。一昼夜 70°C で攪拌後、反応生成物をアルミナのカラムクロマトグラフィーにかけることにより、5,6-dihydro-3-hydroxy-5,6-epoxy- $\beta$ -ionone (3.1mg) を得た。

MS (70 eV);  $m/z$  224 ( $M^+$ , 1%), 43 (100), 123 (82), 41 (32), 55 (12), 134 (11), 95 (11), 79 (11), 53 (11),

70 (10).

IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ ; 3420  $\text{cm}^{-1}$  (s), 2960 (s), 1677 (s), 1628 (s),  
1366 (s), 1260 (s), 1126 (m), 1043 (s), 983 (m),  
918 (m).

$^1\text{H-NMR}$   $\delta_{\text{H TMS}}^{\text{CDCl}_3}$ ; 1.04 (3H, s), 1.22 (3H, s), 1.24 (3H, s),  
2.34 (3H, s), 3.98 (1H, m), 6.36 (1H, d,  $J=16\text{Hz}$ ), 7.04  
(1H, d,  $J=16\text{Hz}$ ).

得られたケトン (3.1mg) をピリジン (1ml) に溶解させ、無水酢酸  
(0.5 ml) を加え、一昼夜室温に放置した。反応液から、3-acetoxy-  
5,6-dihydro-5,6-epoxy- $\beta$ -ionone (2.8mg) を分取GCにより  
単離した。

MS (70 eV);  $m/z$  266 ( $M^+$ , 0%), 251 ( $M^+-15$ , 1), 123  
(100), 43 (90), 41 (12), 79 (6), 95 (5), 77 (5), 55  
(5), 53 (5).

IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ ; 2970  $\text{cm}^{-1}$  (m), 1738 (s), 1700 (m), 1680 (s),  
1628 (m), 1365 (s), 1244 (s), 1032 (m), 982 (m).

$^1\text{H-NMR}$   $\delta_{\text{H TMS}}^{\text{CDCl}_3}$ ; 1.01 (3H, s), 1.21 (3H, s), 1.29 (3H, s),  
2.06 (3H, s), 2.32 (3H, s), 5.10 (1H, m), 6.36 (1H, d,  $J=$   
16 Hz), 7.02 (1H, d,  $J=16\text{Hz}$ ).

CDスペクトル; negative cotton effect ( $c=0.0060$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  
 $[\theta]_{231}$ ; -11,200.

## II・4・5 化合物35

(i) 3-Hydroxyactinidol (35)

MS (20 eV);  $m/z$  181 ( $M^+-45$ , 100%), 167 (6), 163  
(18), 125 (58), 108 (13), 97 (8), 95 (10), 83 (6),  
57 (33).

高分解能MS:  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2$ , found 181.1220, calcd. 181.1228.

IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ ; 3400  $\text{cm}^{-1}$  (s), 1375 (s), 1383 (s), 2970 (s),

1660 (s), 1461 (s), 1080 (s), 972 (s).

$^1\text{H-NMR}$   $\delta_{\text{H TMS}}^{\text{CDCl}_3}$ ; 1.27 (3H, d,  $J=6\text{Hz}$ ), 1.26 (3H, s), 1.41 (3H, s), 1.67 (3H, s), 3.65 (1H, quintet,  $J=6\text{Hz}$ ), 4.30 (1H, m), 4.60 (1H, d $\times$ d,  $J=6\text{Hz}$ , 1Hz), 5.38 (1H, d,  $J=1\text{Hz}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$   $\delta_{\text{C TMS}}^{\text{CDCl}_3}$ ; 18.7 (q), 28.8 (q), 29.1 (q), 31.4 (q), 33.8 (s), 46.6 (t), 48.0 (t), 67.1 (d), 70.9 (d), 86.9 (d), 87.4 (s), 117.1 (d), 155.1 (s).

(ii) 3-Oxoactinidol (8) より 3-hydroxyactinidol の調製

3-Oxoactinidol (8) を Fraction -11-10 から分取 GC を用いて単離した (3mg)。得られた 3-oxoactinidol を脱水エチルエーテル (10 ml) に溶解させ,  $\text{LiAlH}_4$  (15mg) と共に 20 分間還流した。水 (5 ml) を加えた後, 生成物をクロロホルムで 3 回抽出した。減圧で濃縮し, 分取 GC を用いて, 3-hydroxyactinidol (2mg) を単離した。GC-MS および IR,  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルは化合物 35 のそれと一致した。

II・4・6 化合物 34

(i) 5,6-Dihydro-5 $\alpha$ -hydroxy-3 $\beta$ ,6 $\beta$ -epoxy- $\beta$ -ionol (34)

MS (70 eV);  $m/z$  208 ( $\text{M}^+$ -18, 46%), 43 (100), 125 (53), 109 (42), 82 (29), 71 (28), 69 (26), 84 (26), 41 (23), 55 (18), 95 (18), 109 (18), 43 (15), 83 (14), 53 (12), 81 (12), 85 (12), 123 (12).

IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ ; 3400  $\text{cm}^{-1}$  (s), 2980 (s), 2880 (s), 1660 (m), 1461 (s), 1384 (m), 1376 (s), 1268 (m), 1244 (s), 1219 (s), 1152 (s), 1128 (s), 1080 (m), 1058 (m), 1034 (s), 980 (s), 768 (m).

$^1\text{H-NMR}$   $\delta_{\text{H TMS}}^{\text{CDCl}_3}$ ; 0.87 (3H, s), 1.27 (3H, s), 1.32 (3H, d,  $J=7\text{Hz}$ ), 1.45 (3H, s), 1.5~1.9 (4H, m), 4.50 (1H, m), 4.56 (1H, m), 5.76 (2H, m).

$^{13}\text{C}$ -NMR  $\delta_{\text{C}}^{\text{CDCl}_3}$ ; 134.9 (d), 123.5 (d), 90.6 (s), 81.9 (s), 75.4 (d), 68.7 (d), 48.5 (t), 47.6 (t), 43.4 (s), 41.4 (q), 32.0 (q), 25.7 (q), 23.7 (q).

(ii) シフト実験

化合物 34 (5 mg) を 5 mmφ の NMR サンプル管中で  $\text{CDCl}_3$  (400  $\mu\text{l}$ ) に溶解させ  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルを測定した。サンプルと等モルの  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  を 100  $\mu\text{l}$  の  $\text{CDCl}_3$  に溶解させ、0.05 モル (5  $\mu\text{l}$ )、0.1 モル、0.2 モル、0.3 モル、0.4 モル、0.5 モル、0.6 モル、0.7 モル、0.8 モル等量になるように、順にサンプル管に加えて行き、シグナルのシフトを観察した。

II・4・7 化合物 51

Cembrene (51)

MS (70 eV);  $m/z$  272 ( $M^+$ , 17%), 252 (7), 229 (18), 119 (50), 107 (49), 105 (63), 93 (69), 91 (68), 81 (65), 79 (53), 77 (47), 55 (49), 41 (100).

高分解能 MS;  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$ , found 272. 2501, calcd. 272. 2506.

IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ ; 2940  $\text{cm}^{-1}$  (s), 1663 (w), 1640 (w), 1441 (s), 1385 (s), 1368 (s), 967 (s), 940 (m), 906 (m), 840 (m), 810 (m), 793 (m).

UV  $\lambda_{\text{max}}$ ; 245 nm ( $\epsilon=16,000$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ).

$^1\text{H}$ -NMR  $\delta_{\text{H}}^{\text{CDCl}_3}$ ; 0.81 (3H, d,  $J=4.0\text{Hz}$ ), 0.87 (3H, d,  $J=4.0\text{Hz}$ ), 1.51 (3H, s), 1.59 (3H, s), 1.79 (3H, s), 4.80~5.70 (4H, m), 6.06 (1H, d,  $J=15\text{Hz}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR  $\delta_{\text{C}}^{\text{CDCl}_3}$ ; 14.33 (q), 14.33 (q), 19.89 (q), 19.89 (q), 20.83 (q), 23.52 (t), 26.23 (t), 27.85 (t), 32.88 (d), 36.56 (t), 38.96 (t), 48.26 (d), 125.43 (d), 125.78 (d), 126.60 (d), 130.52 (d), 130.93 (d), 131.16 (s), 132.45 (s), 135.14 (s).

$[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ ; +220° ( $c=0.2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ).

II · 4 · 8 化合物 68, 69, 70

(i) Phytuberol (68)

MS (70 eV);  $m/z$  205 (100%), 43 (81), 149 (70), 107 (52), 207 (50), 93 (41), 41 (35), 109 (33), 163 (31), 223 (31), 252 ( $M^+$ , 22).

高分解能 MS;  $C_{15}H_{24}O_3$ , found 252.1740, calcd. 252.1726.

IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ ; 3450  $\text{cm}^{-1}$  (s), 2950 (s), 1622 (s), 1468 (s), 1460 (s), 1379 (s), 1153 (s), 1085 (s), 1040 (s), 913 (s), 862 (s), 813 (s), 800 (s), 736 (s).

$^1\text{H-NMR}$   $\delta_{\text{H TMS}}^{\text{CDCl}_3}$ ; 1.01 (3H, s), 1.21 (6H, s), 1.56 (3H, s), 3.26 (1H, d,  $J=8.8\text{Hz}$ ), 3.40 (1H, d,  $J=8.8\text{Hz}$ ), 4.66 (1H, d,  $J=2.7\text{Hz}$ ), 6.43 (1H, d,  $J=2.7\text{Hz}$ ).

(ii) 2, 3-Dihydro-2 $\alpha$ -methoxyphytuberol (69)

MS (70 eV);  $m/z$  101 (100%), 166 (64), 43 (42), 208 (37), 109 (35), 121 (35), 193 (33), 175 (31), 151 (31), 284 ( $M^+$ , 1).

高分解能 MS;  $C_{16}H_{28}O_4$ , found 284.1999, calcd. 284.1988.

IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ ; 3400  $\text{cm}^{-1}$  (s), 2950 (s), 1660 (s), 1593 (s), 1452 (s), 1384 (s), 1365 (s), 1312 (m), 1284 (m), 1247 (m), 1188 (m), 1123 (m), 1051 (s), 1037 (m), 990 (s), 932 (m), 900 (m).

$^1\text{H-NMR}$   $\delta_{\text{H TMS}}^{\text{CDCl}_3}$ ; 1.03 (3H, s), 1.22 (6H, s), 1.59 (3H, s), 3.40 (1H, d,  $J=8.8\text{Hz}$ ), 3.52 (1H, d,  $J=8.8\text{Hz}$ ), 1.98 (1H, d $\times$ d,  $J=2.5\text{Hz}$ , 14.0Hz), 2.34 (1H, d $\times$ d,  $J=5.5\text{Hz}$ , 14.0Hz), 4.94 (1H, d $\times$ d,  $J=2.5\text{Hz}$ , 5.5Hz), 3.36 (3H, s).

(iii) 2, 3-Dihydro-2 $\beta$ -methoxyphytuberol (70)

MS (70 eV);  $m/z$  43 (100%), 125 (64), 107 (28), 81 (27), 101 (26), 109 (23), 41 (22), 55 (17), 208 (16);

252 ( $M^+$  32, 0.5).

高分解能 MS;  $C_{15}H_{24}O_3$ , found 252.1735, calcd. 252.1726.

IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ ; 3410  $\text{cm}^{-1}$  (s), 2965 (s), 1718 (w), 1676 (s), 1637 (s), 1453 (s), 1384 (s), 1330 (s), 1252 (s), 1200 (m), 1168 (s), 1061 (m), 1020 (m), 971 (m), 914 (m), 821 (m), 726 (m).

$^1\text{H-NMR}$   $\delta_{\text{H}}^{\text{CDCl}_3}$ ; 1.08 (3H, s), 1.22 (6H, s), 1.52 (3H, s), 3.51 (1H, d,  $J=8.8\text{Hz}$ ), 4.01 (1H, d,  $J=8.8\text{Hz}$ ), 2.22 (2H, d,  $J=3.5\text{Hz}$ ), 4.94 (1H, t,  $J=3.5\text{Hz}$ ), 3.42 (3H, s).

II · 4 · 9 化合物 47, 60, 61, 28

(i) 1,4-Epoxy-2-hydroxy-7-isopropyl-4-methyl-10-oxo-5E-undecene (47)

MS (70 eV);  $m/z$  254 ( $M^+$ , 2%), 239 (5), 236 (3), 194 (41), 153 (42), 136 (70), 121 (59), 113 (58), 101 (65), 93 (100), 71 (71).

IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ ; 1714  $\text{cm}^{-1}$  (s), 1385 (s), 1370 (s), 980 (s).

$^1\text{H-NMR}$   $\delta_{\text{H}}^{\text{CDCl}_3}$ ; 0.85 (3H, d,  $J=5\text{Hz}$ ), 0.91 (3H, d,  $J=5\text{Hz}$ ), 1.34 (3H, s), 2.14 (3H, s), 3.84 (1H, d × d,  $J=2\text{Hz}$ , 10Hz), 4.09 (1H, d × d,  $J=10\text{Hz}$ , 4Hz), 4.50 (1H, m), 5.58 (2H, m).

(ii)  $\alpha$ -8-Methoxy-2,6,11-thunbergatrien-4-ol (60)

MS (70 eV);  $m/z$  320 ( $M^+$ , 1%), 288 (10), 270 (11), 245 (23), 227 (24), 187 (30), 161 (45), 147 (73), 135 (87), 105 (100).

高分解能 MS;  $C_{21}H_{36}O_2$ , found 320.2709, calcd. 320.2717.

IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ ; 1385  $\text{cm}^{-1}$  (s), 1370 (s), 979 (s).

$^1\text{H-NMR}$   $\delta_{\text{H}}^{\text{CDCl}_3}$ ; 0.82 (3H, d,  $J=5\text{Hz}$ ), 0.88 (3H, d,  $J=5\text{Hz}$ ), 1.24 (3H, s), 1.37 (3H, s), 1.49 (3H, s), 3.13 (3H, s), 5.25 (1H, m), 5.30 (2H, m), 5.62 (2H, m).



(iii)  $\beta$ -8-Methoxy-2,6,11-thunbergatrien-4-ol (61)

MS (70 eV);  $m/z$  320 ( $M^+$ , 1%), 288 (10), 270 (10),  
245 (23), 227 (24).

高分解能MS;  $C_{21}H_{36}O_2$ , found 320.2729, calcd. 320.2717.

IR  $\nu_{\max}^{\text{film}}$ ; 1385  $\text{cm}^{-1}$  (s), 1370 (s), 979 (s).

$^1\text{H-NMR}$   $\delta_{\text{H TMS}}^{\text{CDCl}_3}$ ; 0.82 (3H, d,  $J=5\text{ Hz}$ ), 0.88 (3H, d,  $J=5\text{ Hz}$ ), 1.28 (3H, s), 1.36 (3H, s), 1.49 (3H, s), 3.14 (3H, s), 5.23 (2H, m), 5.23 (1H, m), 5.64 (2H, m).

(iv) 3-Methoxy- $\beta$ -ionol (28)

MS (70 eV);  $m/z$  224 ( $M^+$ , 24%), 209 (20), 159 (62),  
133 (51), 131 (27), 119 (20), 118 (20), 117 (20),  
107 (27), 106 (20), 105 (48), 93 (24), 91 (41), 79  
(20), 59 (100), 43 (20), 41 (34).

高分解能MS;  $C_{14}H_{24}O_2$ , found 224.1792, calcd. 224.1777.

IR  $\nu_{\max}^{\text{film}}$ ; 3400  $\text{cm}^{-1}$  (s), 980 (s).

$^1\text{H-NMR}$   $\delta_{\text{H TMS}}^{\text{CDCl}_3}$ ; 1.07 (6H, s), 1.31 (3H, d,  $J=7\text{ Hz}$ ),  
3.73 (1H, m), 1.67 (3H, s), 3.35 (3H, s), 3.95 (1H, m),  
5.25 (1H, dxd,  $J=7\text{ Hz}$ , 16 Hz), 5.95 (1H, d,  $J=7\text{ Hz}$ ).

## 第Ⅲ章 水府葉たばこ香気の生成過程の解析

葉たばこ香気は乾燥中に生成する。Wahlberg<sup>49,50)</sup>ら(1977)は黄色種葉たばこの、収穫時から熟成24ヶ月までの期間中の6ステージについて香気成分の変化を調査した。その結果、GCにより223種の成分の量的変化が明らかにされたが、各成分の変化を総合した考察は行なわれなかった。本章では、水府葉たばこの空気乾燥期間中から6ステージを選び、各ステージにおける水蒸気蒸留中性画分中に含まれる香気成分をGCのピークとして測定し、その測定値を用いて多変量解析を行なった。解析の結果得られた全ピークの変動傾向から水府葉たばこ香気の生成過程を明らかにした。

### Ⅲ・1 実験材料および方法

#### Ⅲ・1・1 水府葉たばこの栽培と乾燥

日本専売公社宇都宮たばこ試験場の水戸分場(茨城県久慈郡水府村)で、1979年に試験的に栽培した水府葉たばこを材料として用いた。播種から乾燥終了まで約半年を要した(図Ⅲ-1)。

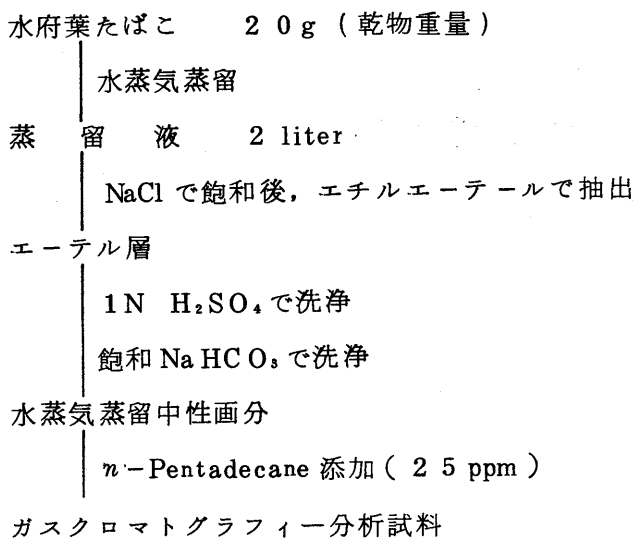
|        |              |
|--------|--------------|
| 成長期    | 1979年        |
| 播種時    | 3月10日        |
| 移植時    |              |
| 開花時    |              |
| 成熟期    |              |
| 摘芯時    | [Ⅰ] 6月25日    |
| 収穫時    | [Ⅱ] 7月21日    |
| 空気乾燥期  |              |
| 乾燥黄変時  | [Ⅲ] 7月28日    |
| 乾燥褐変時  | [Ⅳ] 8月8日     |
| 乾燥終了時  | [Ⅴ] 9月25日    |
| 貯蔵・熟成後 |              |
| 原料葉たばこ | [Ⅵ] (1968年産) |

図Ⅲ-1 水府葉たばこの栽培と乾燥

〔I〕摘芯時，〔II〕収穫時，〔III〕乾燥黄変時（黄変80%），〔IV〕乾燥褐変時（褐変50%），〔V〕乾燥終了時および〔VI〕貯蔵・熟成後の，計6ステージの葉たばこを試料とした。下葉から14～19枚目の本葉を試料に用い，着葉位置による内容成分の変動を防いだ。試料をサンプリング後直ちに-20℃に凍結し保存した。〔VI〕の試料には，入手可能であった水府葉たばこのうち，最も高品質なもの（1968年産、本葉優等）を用いた。

### III・1・2 水蒸気蒸留中性画分の分析

ステージ〔I〕から〔VI〕の試料20gを凍結したままで粉碎し，500mlの沸騰水と共に水蒸気蒸留を行なった（図III-2）。水蒸気蒸留は完全にガ



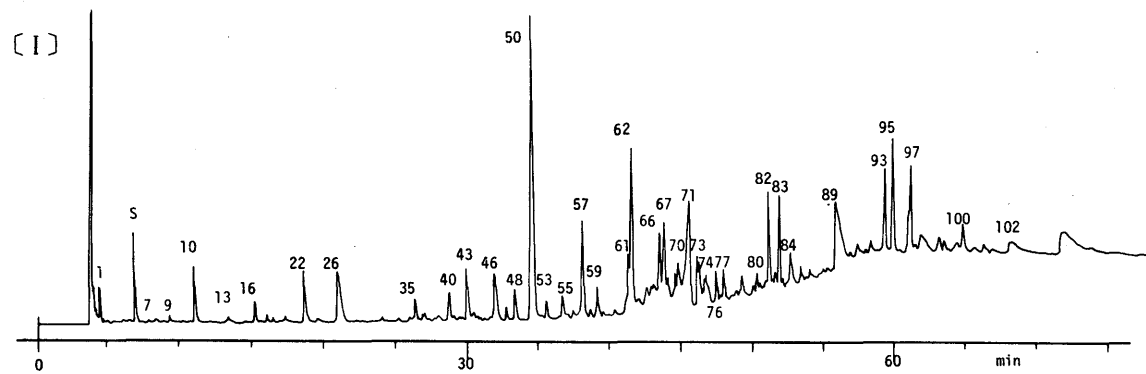
図III-2 水蒸気蒸留中性画分の抽出

ラス容器中で行なった。蒸留液は正確に2 literとし，常法によりNaClで飽和後，エチルエーテルで5回抽出した。エーテル層を酸とアルカリで洗浄して塩基性部と酸性部を除き，水蒸気蒸留中性画分を得た。内部標準にn-pentadecane（25 ppm）を加えGCの試料とした。キャピラリーカラムを使った測定条件はI・1・5の場合と同様に行なった。

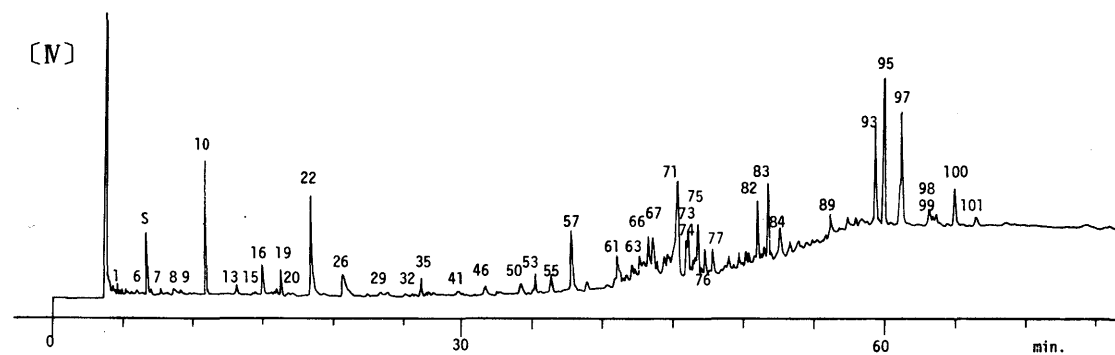
ステージ〔I〕から〔V〕の水蒸気蒸留中性画分のGCを図Ⅲ-3~8に示す。Sは*n*-pentadecaneのピークを示す。6ステージのガスクロマトグラムを詳細に検討したところ103種のピーク(×1~×103)が存在した。同定した32種の化合物を表Ⅲ-1に示す。

表Ⅲ-1 ステージ〔I〕から〔V〕の水蒸気蒸留中性画分より  
同定した32種の化合物

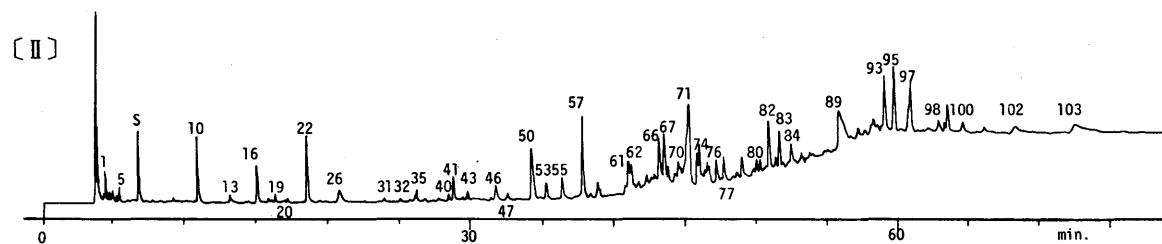
| ピーク 化合物 (番号)                           | ピーク 化合物 (番号)  |
|--|---|
| × 1 2-Hexenal(99)                      | × 45 Megastigmatrienone(15)   |
| × 6 2,4-Hexadienal(100)                | × 46 <i>Z,Z</i> -8,11-Heptadecadienal(105)                              |
| × 10 Solanone(42)                      | × 47 Dihydroactinidiolide(2)  |
| × 12 Tetrahydrogeranyl acetone(74)     | × 50 <i>Z,Z,Z</i> -8,11,14-Heptadecatrienal(106)                        |
| × 13 $\beta$ -Damascenone(16)          | × 59 Solavetivone(66)   |
| × 14 Geranyl acetone(73)               | × 62 C <sub>19</sub> H <sub>35</sub> -CHO(107)                          |
| × 16 Benzylalcohol(101)                | × 71 3,7,13-Trimethyl-10-isopropyl-<br>2,6,11,13-tetradecatetraenal(59) |
| × 18 Solanol(43)                       | × 76 2,5,7(19),11-Thunbergatetraen-4-ol(54)                             |
| × 19 2-Phenylethanol(102)              | × 89 Hexadecanoate(108)   |
| × 20 $\beta$ -Ionone(25)               | × 95 $\alpha$ -2,6,11-Thunbergatrien-4,8-diol(57)                       |
| × 22 Neophytadiene(77)                 | × 97 $\beta$ -2,6,11-Thunbergatrien-4,8-diol(58)                        |
| × 24 3,4-Dehydro- $\beta$ -ionone(103) | × 100 $\alpha$ -2,7,11-Thunbergatrien-4,6-diol(53)                      |
| × 26 Pentadecanal(104)                 | × 102 Linoleic acid(109)  |
| × 36 Megastigmatrienone(12)            | × 103 Linolenic acid(110)   |
| × 39 Megastigmatrienone(13)            |   |
| × 40 Methyl hexadecanoate(93)          |   |
| × 42 Megastigmatrienone(14)            |   |
| × 43 Solanascone(67)                   |   |



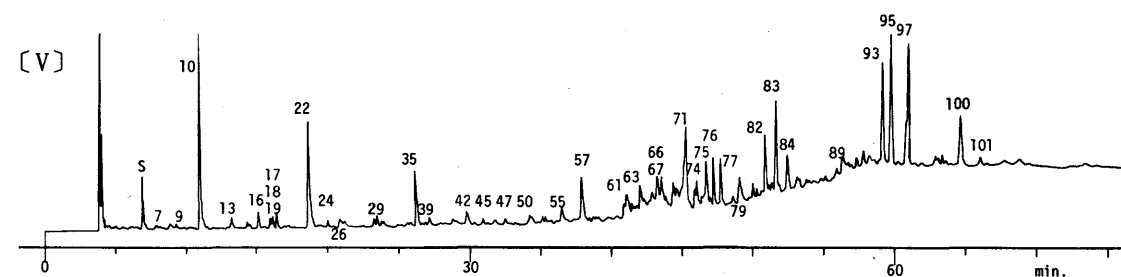
図Ⅲ-3 ステージ [I] のガスクロマトグラム



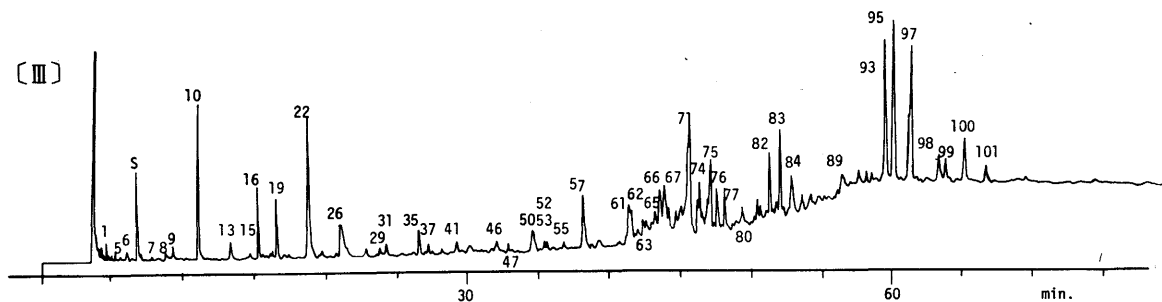
図Ⅲ-6 ステージ [IV] のガスクロマトグラム



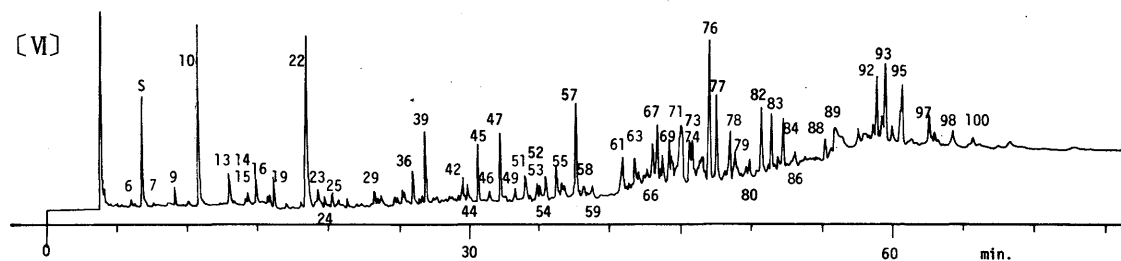
図Ⅲ-4 ステージ [II] のガスクロマトグラム



図Ⅲ-7 ステージ [V] のガスクロマトグラム



図Ⅲ-5 ステージ [III] のガスクロマトグラム



図Ⅲ-8 ステージ [VI] のガスクロマトグラム

### Ⅲ・2 実験結果と考察

#### Ⅲ・2・1 水蒸気蒸留中性画分のステージ間の変化

103種のピークの大きさを、高さによる内部標準換算量で表わした(表Ⅲ-2)。各ピークについて、6ステージを通した換算量の平均値、最大値、最小値、範囲(最大値と最小値の差)を求めた。結果を表Ⅲ-3に示す。Solanone( $\times 10$ )が大きな平均値、最大値、最小値を示し、Z, Z, Z-8, 11, 14-heptadecatrienal( $\times 50$ )が大きな範囲を示した。

表Ⅲ-3 103種のピークの平均値、最大値、最小値、  
範囲の、最大~最小と平均

| 項目  | 最小(ピーク) ~ 最大(ピーク)                            | 平均      |
|-----|--|---------|
| 平均値 | 0.1( $\times 12$ ) ~ 40.5( $\times 10$ ) ppm | 5.3 ppm |
| 最大値 | 0.3( $\times 12$ ) ~ 96.9( $\times 10$ )     | 11.0    |
| 最小値 | 0.0( $\times -$ ) ~ 14.7( $\times 10$ )      | 2.1     |
| 範囲  | 0.3( $\times 12$ ) ~ 84.4( $\times 50$ )     | 8.9     |

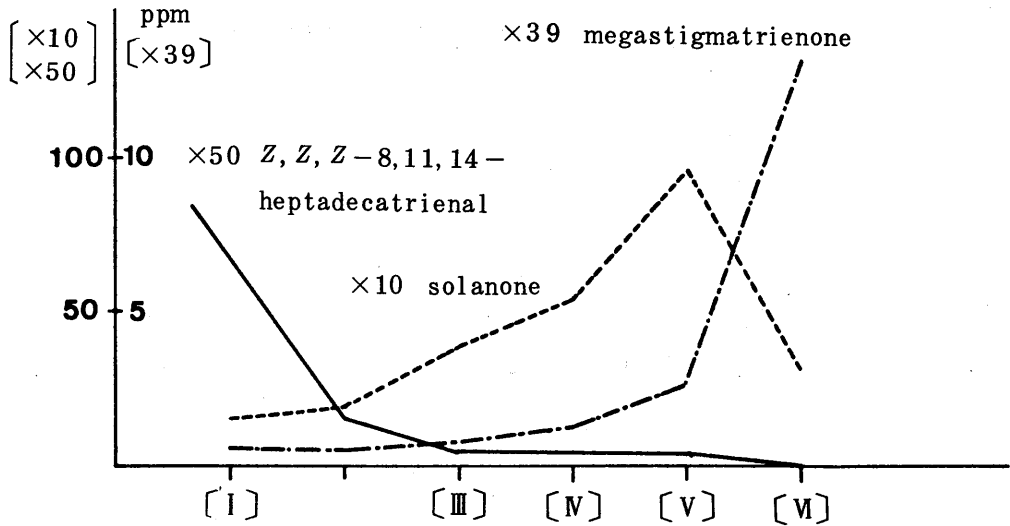
各ステージの最大値、最小値の頻度は、表Ⅲ-4のように、一定の傾向を示さなかったことから、ピーク変動は一様でなかった。

表Ⅲ-4 ステージ〔I〕から〔VI〕における最大値と最小値の頻度

|        | 〔I〕 | 〔II〕 | 〔III〕 | 〔IV〕 | 〔V〕 | 〔VI〕 |
|--------|-----|------|-------|------|-----|------|
| 最大値の頻度 | 24  | 3    | 15    | 4    | 28  | 29   |
| 最小値の頻度 | 45  | 12   | 5     | 8    | 3   | 30   |

表Ⅲ - 2 103種のピークのn-pentadecane換算量(ppm×10)

| ピーク | [I]   | [II]  | [III] | [IV]  | [V]   | [VI]  | ピーク  | [I]   | [II]  | [III] | [IV]  | [V]   | [VI]  |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| X 1 | 91.2  | 48.4  | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | X51  | 0.0   | 0.0   | 53.3  | 35.6  | 28.6  | 47.0  |
| X 2 | 9.1   | 11.5  | 45.2  | 20.0  | 6.7   | 0.0   | X52  | 0.0   | 0.0   | 26.8  | 16.6  | 25.2  | 32.4  |
| X 3 | 4.4   | 15.6  | 11.6  | 7.6   | 6.7   | 3.1   | X53  | 49.0  | 41.0  | 23.3  | 41.8  | 25.2  | 23.7  |
| X 4 | 3.9   | 25.8  | 14.5  | 9.5   | 12.4  | 5.7   | X54  | 0.0   | 0.0   | 7.4   | 6.2   | 6.7   | 41.1  |
| X 5 | 0.0   | 36.5  | 3.7   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | X55  | 66.4  | 55.7  | 23.3  | 51.3  | 49.9  | 58.1  |
| X 6 | 7.2   | 4.9   | 34.3  | 11.9  | 10.1  | 2.6   | X56  | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 23.1  |
| X 7 | 5.2   | 6.2   | 7.9   | 15.7  | 15.7  | 6.7   | X57  | 247.6 | 216.8 | 128.5 | 175.2 | 169.2 | 162.7 |
| X 8 | 0.0   | 0.0   | 16.1  | 15.7  | 15.7  | 6.7   | X58  | 14.3  | 11.9  | 9.9   | 5.7   | 7.3   | 17.5  |
| X 9 | 18.2  | 15.6  | 30.8  | 11.9  | 18.0  | 34.7  | X59  | 75.5  | 38.1  | 18.6  | 0.0   | 0.0   | 0.0   |
| X10 | 147.4 | 183.6 | 373.6 | 438.0 | 969.1 | 319.0 | X60  | 0.0   | 0.0   | 22.7  | 23.8  | 11.8  | 20.8  |
| X11 | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 1.7   | 4.9   | X61  | 151.8 | 88.5  | 89.1  | 99.3  | 75.7  | 62.5  |
| X12 | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 1.7   | 2.8   | X62  | 428.2 | 72.9  | 67.2  | 0.0   | 0.0   | 0.0   |
| X13 | 15.4  | 20.1  | 47.7  | 32.8  | 38.7  | 56.8  | X63  | 0.0   | 4.5   | 38.4  | 42.3  | 82.3  | 53.2  |
| X14 | 0.0   | 3.3   | 5.0   | 6.7   | 19.6  | 9.8   | X64  | 37.7  | 28.7  | 26.6  | 17.6  | 24.1  | 26.5  |
| X15 | 0.0   | 4.5   | 14.7  | 9.8   | 15.1  | 20.3  | X65  | 19.5  | 18.5  | 36.6  | 25.8  | 36.4  | 21.3  |
| X16 | 56.7  | 91.8  | 185.4 | 96.5  | 63.3  | 57.1  | X66  | 153.7 | 115.5 | 91.1  | 96.3  | 98.0  | 66.3  |
| X17 | 18.2  | 11.5  | 11.0  | 9.2   | 36.4  | 16.2  | X67  | 189.5 | 130.7 | 105.6 | 96.5  | 105.9 | 125.4 |
| X18 | 4.7   | 5.3   | 16.6  | 17.6  | 42.6  | 19.3  | X68  | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 50.9  |
| X19 | 13.2  | 22.6  | 148.5 | 76.0  | 56.5  | 55.3  | X69  | 51.3  | 16.8  | 35.3  | 43.7  | 64.4  | 75.3  |
| X20 | 17.9  | 8.6   | 6.8   | 5.2   | 8.9   | 8.7   | X70  | 60.6  | 41.4  | 29.3  | 37.5  | 26.9  | 32.4  |
| X21 | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 11.0  | X71  | 256.4 | 215.6 | 237.4 | 294.0 | 307.0 | 101.3 |
| X22 | 143.2 | 186.9 | 325.3 | 333.0 | 411.7 | 303.4 | X72  | 0.0   | 91.0  | 182.1 | 161.0 | 141.1 | 80.5  |
| X23 | 0.0   | 0.0   | 14.0  | 7.6   | 6.7   | 30.9  | X73  | 124.5 | 88.1  | 82.1  | 113.1 | 66.1  | 76.6  |
| X24 | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 3.8   | 27.5  | 20.6  | X74  | 145.1 | 105.3 | 106.6 | 133.5 | 90.8  | 73.0  |
| X25 | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 4.5   | 24.9  | X75  | 0.0   | 44.7  | 147.3 | 121.6 | 160.8 | 38.6  |
| X26 | 135.8 | 36.1  | 78.1  | 79.7  | 28.6  | 0.0   | X76  | 81.8  | 59.0  | 99.6  | 94.3  | 183.7 | 253.2 |
| X27 | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 13.6  | X77  | 79.9  | 66.4  | 100.4 | 86.4  | 184.3 | 155.8 |
| X28 | 0.0   | 0.0   | 17.0  | 6.2   | 5.6   | 6.4   | X78  | 31.4  | 17.6  | 9.9   | 10.9  | 32.5  | 85.4  |
| X29 | 0.0   | 0.0   | 16.5  | 10.9  | 32.5  | 28.8  | X79  | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 98.6  | 46.8  |
| X30 | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 17.4  | 16.2  | X80  | 46.5  | 34.9  | 47.1  | 45.6  | 52.7  | 33.7  |
| X31 | 14.1  | 8.6   | 29.3  | 15.8  | 18.5  | 0.0   | X81  | 20.4  | 31.1  | 33.9  | 32.3  | 31.4  | 1.3   |
| X32 | 9.6   | 8.6   | 5.0   | 8.1   | 7.3   | 14.1  | X82  | 232.4 | 129.5 | 138.5 | 185.3 | 206.1 | 119.0 |
| X33 | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 4.1   | 25.4  | X83  | 223.4 | 99.6  | 177.0 | 240.4 | 351.3 | 106.2 |
| X34 | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 3.8   | 17.4  | 31.9  | X84  | 74.1  | 56.6  | 80.6  | 91.8  | 138.4 | 93.3  |
| X35 | 59.0  | 33.2  | 63.5  | 63.2  | 0.0   | 0.0   | X85  | 36.1  | 26.7  | 39.3  | 39.4  | 40.9  | 18.7  |
| X36 | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 172.0 | 62.7  | X86  | 14.6  | 11.5  | 21.1  | 15.7  | 37.5  | 27.3  |
| X37 | 18.2  | 10.3  | 24.8  | 0.0   | 0.0   | 0.0   | X87  | 13.2  | 9.0   | 14.9  | 17.1  | 18.0  | 8.5   |
| X38 | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 10.9  | 14.0  | 13.6  | X88  | 0.0   | 0.0   | 3.5   | 5.2   | 12.4  | 42.2  |
| X39 | 5.8   | 3.7   | 7.6   | 12.4  | 26.9  | 132.4 | X89  | 182.9 | 105.3 | 51.5  | 35.4  | 66.6  | 43.2  |
| X40 | 83.2  | 25.8  | 5.8   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | X90  | 27.2  | 28.3  | 34.1  | 32.8  | 35.3  | 0.0   |
| X41 | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 10.5  | X91  | 32.0  | 14.4  | 26.3  | 28.0  | 58.8  | 24.7  |
| X42 | 0.0   | 0.0   | 15.1  | 22.8  | 43.7  | 41.9  | X92  | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 27.3  |
| X43 | 128.6 | 26.2  | 13.6  | 0.0   | 0.0   | 0.0   | X93  | 211.5 | 154.1 | 314.4 | 325.4 | 401.1 | 114.3 |
| X44 | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 30.1  | X94  | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 41.7  |
| X45 | 0.0   | 0.0   | 6.0   | 6.2   | 24.1  | 104.9 | X95  | 282.0 | 185.7 | 384.7 | 461.8 | 611.7 | 137.8 |
| X46 | 125.0 | 40.6  | 28.9  | 29.0  | 19.0  | 20.8  | X96  | 5.0   | 6.2   | 6.4   | 8.6   | 13.4  | 27.3  |
| X47 | 36.3  | 19.7  | 23.8  | 12.6  | 24.1  | 128.0 | X97  | 225.5 | 138.9 | 310.5 | 366.8 | 492.4 | 110.0 |
| X48 | 81.5  | 3.7   | 4.9   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | X98  | 31.7  | 25.8  | 58.5  | 51.3  | 47.0  | 54.7  |
| X49 | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 20.6  | X99  | 27.2  | 21.7  | 53.5  | 35.6  | 49.3  | 24.2  |
| X50 | 844.1 | 147.1 | 33.9  | 32.3  | 32.5  | 0.0   | X100 | 62.3  | 28.7  | 89.1  | 114.0 | 194.9 | 29.8  |
|     |       |       |       |       |       |       | X101 | 20.1  | 17.6  | 38.4  | 31.4  | 29.6  | 16.7  |
|     |       |       |       |       |       |       | X102 | 33.1  | 14.4  | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   |
|     |       |       |       |       |       |       | X103 | 57.8  | 21.7  | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   |



図Ⅲ-9 ピーク×10, ×39, ×50のステージ間の変化

図Ⅲ-9に、103種のピークのうち代表的なものとして、著しく減少したZ, Z, Z-8,11,14-heptadecatrienal (×50), 逆に増加したmegastigmatrienone (×39), および量の多かったsolanone (×10)の変化を示す。

### Ⅲ・2・2 主成分分析による103種のピークの変動の解析

水府葉たばこ香気はステージ [I] から [VI] の期間に生成したが、それは各香気成分が複雑に変動した結果と考えられた。そこで、103種のピークの変化から、多変量解析を用いて、水蒸気蒸留中性面分の変動の解明を行なった。表Ⅲ-2に示した103種のピーク<sup>95)</sup>の大きさを変数、そして6ステージを試料として相関行列による主成分分析(A)<sup>95)</sup>を行なった。同時に、ピークの大きさを各ステージごとの百分率にし、それを変数とした主成分分析(B)を行なった。

主成分分析の結果得られた固有値、寄与率、累積寄与率を表Ⅲ-5に示す。両主成分分析の結果とも、第5主成分までの累積寄与率は100%になり、全ピーク変動は5主成分(Z1~Z5)に集約された。両主成分分析



表Ⅲ-5 固有値, 寄与率, 累積寄与率

|              |   | Z 1  | Z 2  | Z 3  | Z 4  | Z 5   |
|--------------|---|------|------|------|------|-------|
| 固有値          | A | 44.7 | 31.8 | 14.6 | 7.6  | 4.3   |
|              | B | 48.7 | 29.7 | 13.3 | 6.9  | 4.4   |
| 寄与率<br>(%)   | A | 43.4 | 30.9 | 14.2 | 7.4  | 4.1   |
|              | B | 47.3 | 28.8 | 12.9 | 6.7  | 4.3   |
| 累積寄<br>与率(%) | A | 43.4 | 74.3 | 88.4 | 95.8 | 100.0 |
|              | B | 47.3 | 76.1 | 89.1 | 95.7 | 100.0 |

A : ピークの大きさを変数とした場合

B : Aの百分率換算値を変数とした場合

表Ⅲ-6 ステージ〔I〕から〔VI〕の因子得点

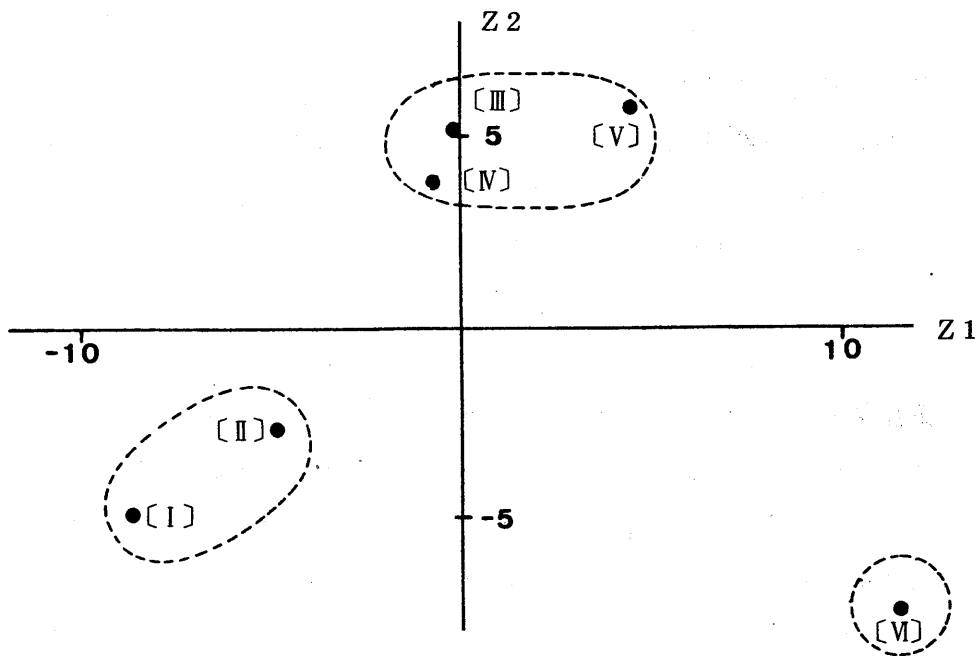
|   |       | Z 1    | Z 2   | Z 3   | Z 4   | Z 5   |
|---|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| A | 〔I〕   | -8.69  | -4.63 | 3.62  | 2.62  | 0.03  |
|   | 〔II〕  | -4.94  | -2.71 | -2.71 | -4.42 | 1.18  |
|   | 〔III〕 | -0.18  | 5.15  | -4.68 | 3.01  | 1.66  |
|   | 〔IV〕  | -0.82  | 3.83  | -0.88 | -0.55 | -3.92 |
|   | 〔V〕   | 4.47   | 5.81  | 5.40  | -1.37 | 1.33  |
|   | 〔VI〕  | 10.15  | -7.45 | -0.75 | 0.71  | -0.28 |
| B | 〔I〕   | 6.62   | -6.02 | -2.95 | 3.07  | 0.25  |
|   | 〔II〕  | 6.00   | -3.55 | 2.36  | -4.04 | -1.00 |
|   | 〔III〕 | 1.40   | 5.58  | 4.15  | 2.58  | -1.89 |
|   | 〔IV〕  | 1.46   | 4.45  | 0.51  | -0.53 | 3.84  |
|   | 〔V〕   | -3.27  | 4.71  | -5.67 | -1.35 | -1.50 |
|   | 〔VI〕  | -12.21 | -5.11 | 1.16  | 0.28  | 0.29  |

A : ピークの大きさを変数とした場合

B : Aの百分率換算値を変数とした場合

とも累積寄与率は同様の傾向を示したが、百分率を用いた主成分分析(B)の方が、第1主成分(Z1)について高い寄与率を示した。

ピーク変動を用いた主成分分析(A)の因子得点を表Ⅲ-6に示す。Z1, Z2に対するステージ〔I〕から〔VI〕の散布図(図Ⅲ-10)は、その累積寄与率から全ピーク変動の74.3%を表現した。その結果から、6ステージを、〔I, II〕, 〔III, IV, V〕および〔VI〕に大別できた。従って、ステージ〔II〕から〔III〕および〔V〕から〔VI〕の間で香気成分が著しく変動することが明らかとなり、黄変期間と貯蔵・熟成期間が水府葉たばこ香気の発現に特に重要であることが示唆された。



図Ⅲ-10 第1主成分(Z1), 第2主成分(Z2)に対するステージ〔I〕から〔VI〕の因子得点による散布図

### Ⅲ・２・３ 水府葉たばこ香気の発現

食品香気的气相色谱グラムのパターン解析は、食品香気的气相色谱グラムと官能的評価の関係を明らかにするため、コーヒーやコーラ<sup>92) 93, 94)</sup>を対象として始められた。相島は、(1979)しょうゆ香気的气相色谱グラムより選んだ39種のピークの高さ、およびその変換値で主成分分析を行ない、少数の主成分が官能検査の結果を説明することを明らかにした。水府葉たばこ香気は生葉でわずかに存在し、乾燥が進む程強く発現した。これは乾燥が進むに従い、多数の香気成分が水府葉たばこ香気を発現する一定のバランスを示すようになるためと考えられた。そこで、前述の主成分分析(B)の結果から、水府葉たばこ香気を発現する香気成分のバランスについて解析した。寄与率および因子得点は表Ⅲ-5, 6にすでに示した。各ピークのZ1からZ5に対する因子負荷量(相関係数)を表Ⅲ-7に示した。そのうちZ1とZ2に対するものを図Ⅲ-11に示す。Z1とZ2は、その累積寄与率が76.1%であったことから、全ピーク変動の3/4以上を説明する。

図Ⅲ-11の第Ⅳ象現には生葉中に多い化合物、例えばZ, Z-8,11-heptadecadienal (×46), Z, Z, Z-8,11,14-heptadecatrienal (×50), C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>-CHO (×62)が認められた。

第Ⅲ象現には貯蔵・熟成後に多いmegastigmatrienones (×39, ×45)が認められた。Z1軸の+1付近にはステージ〔I〕から〔Ⅴ〕の期間に減少傾向を示すピーク×26, ×35, ×74等が認められ、-1付近には増加傾向を示すピーク×24, ×42, ×77, ×86等が認められたことから、負の方向に水府葉たばこ香気の出現と対応していた。Z2軸の+1付近には増加に続いて減少傾向を示すピーク×75, ×93, ×97, ×100が認められた。-1付近には少数であるが逆の傾向を示すピーク×55, ×58, ×67等が認められ、よって、Z2軸は正の方向に凸型の変動傾向と対応していた。変動傾向の類似したピークは近い位置を占めたので、以下に述べるクラスター分析の結果とあわせてピークの種類を行なった。

表Ⅲ-7 103種のピークの因子負荷量

| ピーク | Z1       | Z2        | Z3       | Z4       | Z5       | ピーク  | Z1       | Z2       | Z3       | Z4       | Z5       |
|-----|----------|-----------|----------|----------|----------|------|----------|----------|----------|----------|----------|
| X 1 | 0.69937  | -0.69333  | -0.10207 | -0.06992 | -0.12191 | X 51 | -0.70964 | 0.41445  | 0.46109  | 0.32575  | 0.07702  |
| X 2 | 0.40114  | 0.58517   | 0.62482  | 0.27057  | -0.18183 | X 52 | -0.88501 | 0.29663  | 0.27189  | 0.23267  | -0.02711 |
| X 3 | 0.50505  | 0.00896   | -0.54159 | -0.61319 | -0.27484 | X 53 | 0.63312  | -0.50099 | 0.24330  | -0.43612 | 0.31429  |
| X 4 | 0.39596  | -0.05392  | 0.45545  | -0.73324 | -0.30860 | X 54 | -0.91074 | -0.30541 | 0.24781  | 0.09235  | 0.08567  |
| X 5 | 0.43244  | -0.28662  | 0.36012  | -0.72719 | 0.26898  | X 55 | 0.03232  | -0.80239 | 0.10050  | -0.53396 | 0.24476  |
| X 6 | 0.21999  | 0.64539   | 0.51976  | 0.42213  | -0.29451 | X 56 | -0.85714 | -0.45933 | 0.21675  | 0.05124  | 0.06868  |
| X 7 | -0.11863 | 0.67756   | -0.08054 | -0.45443 | 0.56022  | X 57 | 0.42380  | -0.69376 | 0.24596  | -0.52471 | 0.05728  |
| X 8 | -0.34317 | 0.88240   | 0.15662  | 0.20402  | 0.19354  | X 58 | -0.28083 | -0.81424 | 0.44889  | -0.12011 | -0.20550 |
| X 9 | -0.60581 | -0.30246  | 0.63211  | 0.17110  | -0.33566 | X 59 | 0.75859  | -0.60230 | 0.02144  | 0.07632  | -0.23557 |
| X10 | -0.47374 | 0.70672   | -0.41080 | -0.30810 | -0.11147 | X 60 | -0.62618 | 0.46973  | 0.45534  | 0.26461  | 0.34482  |
| X11 | -0.92635 | -0.37330  | 0.04914  | -0.00463 | -0.00938 | X 61 | 0.80466  | -0.51463 | 0.23098  | 0.04233  | 0.18035  |
| X12 | -0.94806 | -0.29824  | -0.07571 | -0.04560 | -0.06651 | X 62 | 0.62967  | -0.57136 | -0.21773 | 0.47052  | -0.09091 |
| X13 | -0.82301 | 0.05651   | 0.55879  | 0.04413  | -0.07254 | X 63 | -0.86385 | 0.48874  | -0.10915 | -0.04360 | 0.03285  |
| X14 | -0.77832 | 0.36777   | -0.31086 | -0.38057 | -0.13230 | X 64 | 0.29295  | -0.77143 | 0.40312  | -0.17858 | -0.35310 |
| X15 | -0.90521 | 0.16572   | 0.38255  | -0.01898 | -0.08018 | X 65 | -0.14044 | 0.72259  | 0.54828  | -0.03739 | -0.39513 |
| X16 | 0.29132  | 0.39467   | 0.82957  | 0.00732  | -0.26670 | X 66 | 0.76784  | -0.51963 | 0.19783  | -0.31342 | -0.05510 |
| X17 | -0.38754 | -0.11323  | -0.70300 | -0.30587 | -0.49922 | X 67 | 0.31502  | -0.87982 | 0.29365  | -0.16558 | -0.11417 |
| X18 | -0.72892 | 0.56715   | -0.32942 | -0.16121 | -0.11191 | X 68 | -0.85714 | -0.45933 | 0.21675  | 0.05124  | 0.06868  |
| X19 | -0.19704 | 0.65189   | 0.64031  | 0.33200  | -0.12645 | X 69 | -0.89388 | -0.31691 | -0.09718 | 0.23754  | 0.18620  |
| X20 | 0.34911  | -0.90096  | -0.10715 | 0.12686  | -0.19705 | X 70 | 0.54410  | -0.75358 | 0.26845  | -0.19816 | 0.15730  |
| X21 | -0.85714 | -0.45933  | 0.21675  | 0.05124  | 0.06868  | X 71 | 0.85864  | 0.41313  | -0.04075 | -0.28998 | 0.07952  |
| X22 | -0.66151 | 0.54497   | 0.39834  | -0.31688 | 0.07952  | X 72 | -0.09491 | 0.73769  | 0.59586  | -0.30230 | 0.01923  |
| X23 | -0.89711 | -0.13581  | 0.36914  | -0.19957 | 0.02571  | X 73 | 0.53107  | -0.49059 | 0.47908  | -0.18143 | 0.46353  |
| X24 | -0.90964 | -0.02859  | -0.37455 | -0.15876 | -0.07902 | X 74 | 0.76025  | -0.26655 | 0.42961  | -0.20175 | 0.35455  |
| X25 | -0.89876 | -0.41710  | 0.13024  | 0.02227  | 0.02819  | X 75 | -0.08685 | 0.96308  | 0.21088  | -0.12328 | -0.07263 |
| X26 | 0.83087  | -0.00862  | 0.02097  | 0.50495  | 0.23274  | X 76 | -0.95775 | -0.27004 | 0.09642  | -0.01698 | -0.01451 |
| X27 | -0.85714 | -0.45933  | 0.21675  | 0.05124  | 0.06868  | X 77 | -0.95874 | -0.08186 | -0.01299 | -0.17224 | -0.21043 |
| X28 | -0.32305 | 0.60602   | 0.53979  | 0.44760  | -0.19149 | X 78 | -0.79698 | -0.59885 | 0.07807  | -0.00782 | -0.00712 |
| X29 | -0.96235 | 0.23117   | -0.03926 | 0.07589  | -0.11467 | X 79 | -0.77087 | 0.07508  | -0.53903 | -0.19188 | -0.26972 |
| X30 | -0.92671 | -0.151269 | -0.28273 | -0.11224 | -0.15928 | X 80 | 0.59516  | 0.23051  | 0.68131  | -0.35751 | -0.02548 |
| X31 | 0.53201  | 0.70678   | 0.25925  | 0.29623  | -0.24993 | X 81 | 0.73683  | 0.41726  | 0.28994  | -0.43571 | -0.09520 |
| X32 | -0.45736 | -0.74934  | 0.31376  | -0.31567 | 0.17670  | X 82 | 0.49380  | -0.49423 | 0.51603  | 0.16900  | 0.46589  |
| X33 | -0.89453 | -0.42232  | 0.14044  | 0.02567  | 0.03294  | X 83 | 0.20234  | 0.66048  | -0.67909 | 0.04580  | 0.24406  |
| X34 | -0.95719 | -0.27902  | -0.04480 | -0.04879 | 0.03922  | X 84 | -0.88533 | 0.25593  | -0.10012 | -0.36788 | 0.07297  |
| X35 | 0.77453  | 0.19180   | 0.47131  | 0.24805  | 0.28224  | X 85 | 0.75851  | 0.53568  | 0.33320  | -0.12862 | 0.10075  |
| X36 | -0.68375 | 0.15502   | -0.61105 | -0.21330 | -0.29928 | X 86 | -0.92881 | 0.11073  | -0.08000 | -0.10002 | -0.32961 |
| X37 | 0.60835  | -0.03139  | 0.46582  | 0.38087  | -0.51661 | X 87 | 0.04333  | 0.81426  | 0.14585  | -0.06963 | 0.38496  |
| X38 | -0.85912 | 0.08878   | -0.22132 | -0.16852 | 0.42030  | X 88 | -0.93588 | -0.31930 | 0.12780  | 0.02958  | 0.07045  |
| X39 | -0.89931 | -0.40050  | 0.15766  | 0.02889  | 0.07172  | X 89 | 0.66530  | -0.70296 | -0.08270 | -0.07818 | -0.22421 |
| X40 | 0.68177  | -0.66289  | -0.18897 | 0.22573  | -0.09543 | X 90 | 0.82852  | 0.44854  | 0.13213  | -0.29590 | -0.08570 |
| X41 | -0.85714 | -0.45933  | 0.21675  | 0.05124  | 0.06868  | X 91 | -0.39651 | 0.42390  | -0.79661 | 0.04410  | -0.16295 |
| X42 | -0.97240 | 0.17550   | -0.09238 | -0.01438 | 0.12206  | X 92 | -0.85714 | -0.45933 | 0.21675  | 0.05124  | 0.06868  |
| X43 | 0.64035  | -0.1375   | -0.23129 | 0.39243  | -0.07598 | X 93 | 0.31328  | 0.94451  | -0.02581 | -0.04870 | 0.08537  |
| X44 | -0.85714 | -0.45933  | 0.21675  | 0.05124  | 0.06868  | X 94 | -0.85714 | -0.45933 | 0.21675  | 0.05124  | 0.06868  |
| X45 | -0.91800 | -0.36666  | 0.14099  | 0.03420  | 0.04234  | X 95 | 0.22956  | 0.91901  | -0.26542 | -0.08575 | 0.15784  |
| X46 | 0.66194  | -0.66250  | -0.14345 | 0.31828  | 0.03245  | X 96 | -0.90542 | -0.35995 | 0.18027  | -0.11475 | 0.07065  |
| X47 | -0.79846 | -0.55087  | 0.22895  | 0.08117  | -0.00079 | X 97 | 0.20073  | 0.92595  | -0.27981 | -0.03849 | 0.15016  |
| X48 | 0.51540  | -0.54832  | -0.34299 | 0.56241  | 0.01149  | X 98 | -0.65554 | 0.24828  | 0.67943  | 0.15869  | 0.14772  |
| X49 | -0.85714 | -0.45933  | 0.21675  | 0.05124  | 0.06868  | X 99 | 0.02206  | 0.82106  | 0.42201  | 0.18339  | -0.33711 |
| X50 | 0.61521  | -0.61103  | -0.31724 | 0.38409  | -0.00043 | X100 | -0.00013 | 0.86124  | -0.50218 | -0.02765 | 0.07295  |
|     |          |           |          |          |          | X101 | 0.20955  | 0.75389  | 0.61479  | 0.09866  | -0.00543 |
|     |          |           |          |          |          | X102 | 0.69105  | -0.69879 | -0.15370 | 0.03030  | -0.09793 |
|     |          |           |          |          |          | X103 | 0.67944  | -0.69697 | -0.18935 | 0.10170  | -0.07998 |

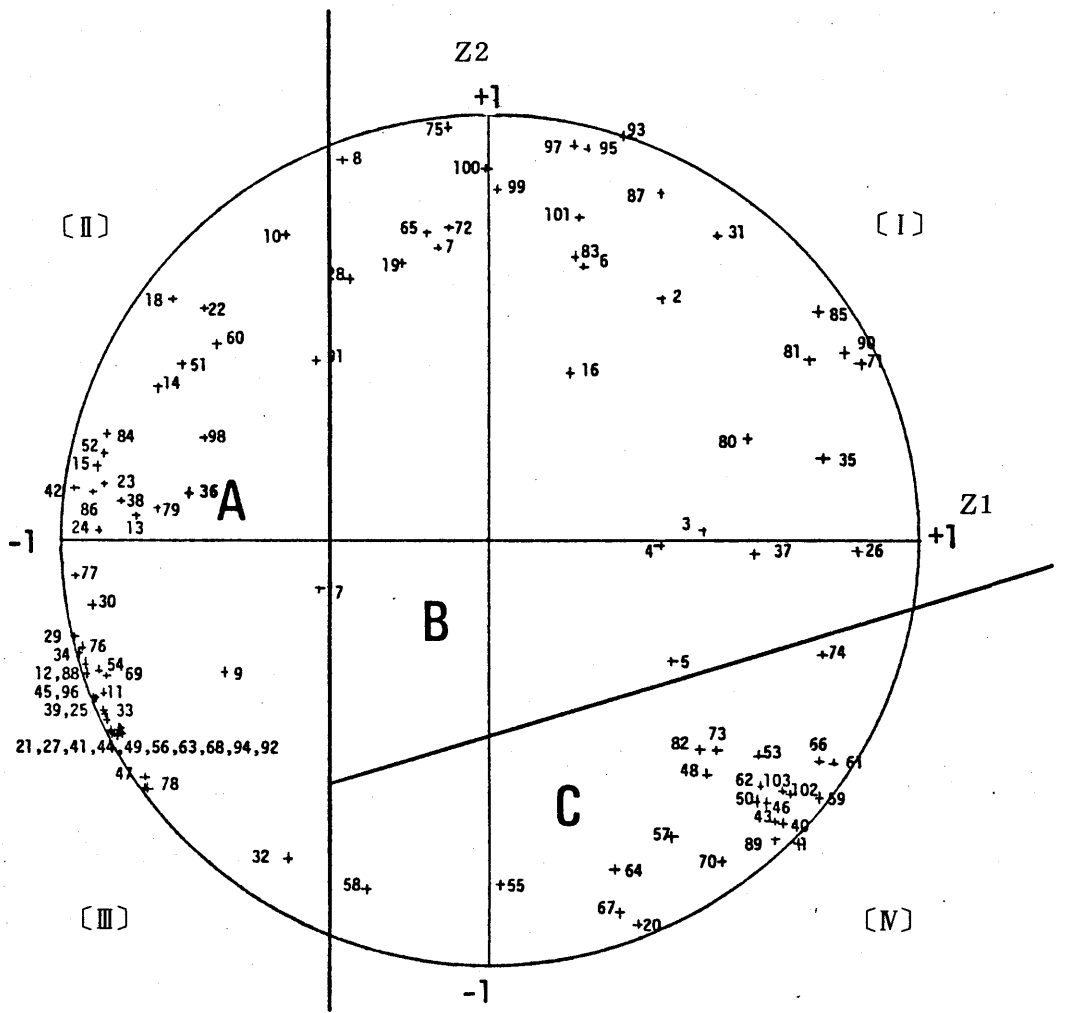


図 III - 1 1 第 1 主成分 (Z1), 第 2 主成分 (Z2) に対する 103 種のビークの因子負荷量

主成分分析(B)に用いた数値により、試料(ピーク)103, 変数6のクラスター分析を行なった。手法は最長距離法および群平均法で行なった。<sup>96)</sup>表Ⅲ-8にクラスターの数が2から4の場合の結果を示す。最長距離法でクラスターの数が4の場合、ピークはほぼ4等分され、クラスター1には変動の少ないもの、クラスター2には微増の傾向を示すもの、クラスター3には減少の傾向を示すもの、クラスター4には増加の傾向を示すものが分類された。クラスター1と2が融合することによりクラスターの数は3となった。クラスター2に属するピークの変動傾向は、主成分分析の第1主成分と第2主成分に含まれなかったため、クラスターの数3の場合が図Ⅲ-11で、ピークを良く分類した。群平均法の場合も同様にクラスターの数3の場合が、良い分類を示した。よって、両クラスター分析および主成分分析の結果から、ピークを3群に分類し、図Ⅲ-11にA, B, Cグループで示した。

図中のAグループは第Ⅱ,Ⅲ象限を中心として、水府葉たばこ香気が完成する空気乾燥,貯蔵・熟成期間,特に貯蔵・熟成期間中に増加するピークにより構成されていた。従って、本グループは水府葉たばこ香気にとって最も重要な効果を持つグループであることがわかった。代表的な化合物としてカロチノイド関連化合物であるmegastigmatrienones (×36, ×39, ×42, ×45), dihydroactinidiolide (×47)の存在が認められた。

Bグループは空気乾燥,貯蔵・熟成期間中の変動が少ないピークより構成されていた。

量的に多いサンバーガノイド関連化合物(×95, ×97, ×100)がその主な構成成分であった。これらは他の葉たばこ中にも多量に認められるものであることから、Bグループは葉たばこに共通した香気に寄与していると考えられた。

Cグループは空気乾燥中,特に空気乾燥初期に,著しい減少を示すピークより構成されていた。緑葉の香気が消失する時期と対応しており,従って水府葉たばこ香気に貢献の小さい,もしくは好ましくないにおいを呈する化合物より構成されていた。特徴的な化合物としてZ, Z-8, 11-

表Ⅲ-8 最長距離法および群平均法によるクラスター分析

|                      |   | 最長距離法 |            |      |     |     |     |     |    |    |    |    |    |    |    |     | 群平均法 |    |    |     |            |      |    |     |     |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |
|----------------------|---|-------|------------|------|-----|-----|-----|-----|----|----|----|----|----|----|----|-----|------|----|----|-----|------------|------|----|-----|-----|-----|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|--|
|                      |   | クラス   | 大きさ        | 群内速度 |     |     |     |     |    |    |    |    |    |    |    |     |      |    |    | クラス | 大きさ        | 群内速度 |    |     |     |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |
| クラス<br>ターの<br>数<br>2 | 1 | 70    | -0.9775351 | 2    | 6   | 101 | 31  | 65  | 99 | 95 | 97 | 93 | 75 | 16 | 72 | 19  | 81   | 90 | 1  | 57  | -0.0520369 | 2    | 6  | 101 | 31  | 65  | 99  | 95 | 97 | 93 | 75 | 7  | 83 | 87 | 11 | 12 |  |
|                      |   |       |            | 3    | 85  | 26  | 35  | 37  | 4  | 5  | 71 | 80 | 21 | 41 | 27 | 38  | 14   | 91 | 8  | 100 | 28         | 81   | 90 | 3   | 85  | 71  | 80  | 4  | 5  | 26 | 35 | 37 | 16 |    |    |    |  |
|                      |   |       |            | 18   | 36  | 79  | 86  | 24  | 30 | 7  | 83 | 87 | 11 | 12 | 8  | 100 | 28   | 20 | 72 | 19  | 43         | 62   | 46 | 50  | 40  | 103 | 102 | 48 | 1  | 59 | 64 | 89 | 20 |    |    |    |  |
|                      |   |       |            | 32   | 17  | 40  | 103 | 102 | 1  | 59 | 64 | 89 | 43 | 62 | 46 | 50  | 48   | 58 | 32 | 58  | 70         | 82   | 61 | 66  | 53  | 73  | 74  | 57 | 67 | 55 |    |    |    |    |    |    |  |
|                      | 2 | 33    | 0.0287623  | 54   | 88  | 69  | 68  | 94  | 44 | 92 | 23 | 25 | 33 | 56 | 49 | 34  | 96   | 15 | 45 | 76  | 47         | 78   | 77 | 84  | 13  | 98  | 22  | 9  | 15 | 29 | 42 | 63 | 51 |    |    |    |  |
|                      |   |       |            | 29   | 42  | 63  | 10  | 51  | 52 | 60 | 39 | 45 | 76 | 47 | 78 | 77  | 84   | 9  | 52 | 60  | 10         | 14   | 91 | 18  | 17  | 21  | 41  | 27 | 38 | 36 | 79 | 86 | 24 |    |    |    |  |
|                      |   |       |            | 13   | 98  | 22  |     |     |    |    |    |    |    |    |    |     |      |    | 30 |     |            |      |    |     |     |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |
| クラス<br>ターの<br>数<br>3 | 1 | 47    | -0.8876044 | 2    | 6   | 101 | 31  | 65  | 99 | 95 | 97 | 93 | 75 | 16 | 72 | 19  | 81   | 90 | 1  | 32  | 0.2545708  | 2    | 6  | 101 | 31  | 65  | 99  | 95 | 97 | 93 | 75 | 7  | 83 | 87 | 11 | 12 |  |
|                      |   |       |            | 3    | 85  | 26  | 35  | 37  | 4  | 5  | 71 | 80 | 21 | 41 | 27 | 38  | 14   | 91 | 8  | 100 | 28         | 81   | 90 | 3   | 85  | 71  | 80  | 4  | 5  | 26 | 35 | 37 | 16 |    |    |    |  |
|                      |   |       |            | 18   | 36  | 79  | 86  | 24  | 30 | 7  | 83 | 87 | 11 | 12 | 8  | 100 | 28   | 20 | 72 | 19  | 43         | 62   | 46 | 50  | 40  | 103 | 102 | 48 | 1  | 59 | 64 | 89 | 20 | 32 | 58 |    |  |
|                      |   |       |            | 32   | 17  |     |     |     |    |    |    |    |    |    |    |     |      |    | 70 | 82  | 61         | 66   | 53 | 73  | 74  | 57  | 67  | 55 |    |    |    |    |    |    |    |    |  |
|                      | 2 | 23    | -0.1479659 | 40   | 103 | 102 | 1   | 59  | 64 | 89 | 43 | 62 | 46 | 50 | 48 | 58  | 70   | 82 | 53 | 61  | 66         | 73   | 74 | 57  | 67  | 55  |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |
|                      |   |       |            | 53   | 61  | 66  | 73  | 74  | 57 | 67 | 55 |    |    |    |    |     |      |    | 54 | 88  | 69         | 68   | 94 | 44  | 92  | 23  | 25  | 33 | 56 | 49 | 34 | 96 | 15 |    |    |    |  |
|                      | 3 | 33    | 0.0287623  | 54   | 88  | 69  | 68  | 94  | 44 | 92 | 23 | 25 | 33 | 56 | 49 | 34  | 96   | 15 | 45 | 76  | 47         | 78   | 77 | 84  | 13  | 98  | 22  | 9  | 15 | 29 | 42 | 63 | 51 |    |    |    |  |
|                      |   |       |            | 29   | 42  | 63  | 10  | 51  | 52 | 60 | 39 | 45 | 76 | 47 | 78 | 77  | 84   | 9  | 52 | 60  | 10         | 14   | 91 | 18  | 17  | 21  | 41  | 27 | 38 | 36 | 79 | 86 | 24 |    |    |    |  |
|                      |   |       |            | 13   | 98  | 22  |     |     |    |    |    |    |    |    |    |     |      |    | 30 |     |            |      |    |     |     |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |
| クラス<br>ターの<br>数<br>4 | 1 | 24    | -0.3991731 | 2    | 6   | 101 | 31  | 65  | 99 | 95 | 97 | 93 | 75 | 16 | 72 | 19  | 81   | 90 | 1  | 29  | 0.4033859  | 2    | 6  | 101 | 31  | 65  | 99  | 95 | 97 | 93 | 75 | 7  | 83 | 87 | 11 | 12 |  |
|                      |   |       |            | 3    | 85  | 26  | 35  | 37  | 4  | 5  | 71 | 80 |    |    |    |     |      |    | 8  | 100 | 28         | 81   | 90 | 3   | 85  | 71  | 80  | 4  | 5  | 26 | 35 | 37 |    |    |    |    |  |
|                      |   |       |            | 11   | 12  | 8   | 100 | 28  | 20 | 32 | 17 |    |    |    |    |     |      |    | 70 | 82  | 61         | 66   | 53 | 73  | 74  | 57  | 67  | 55 |    |    |    |    |    |    |    |    |  |
|                      |   |       |            | 40   | 103 | 102 | 1   | 59  | 64 | 89 | 43 | 62 | 46 | 50 | 48 | 58  | 70   | 82 | 43 | 62  | 46         | 50   | 40 | 103 | 102 | 48  | 1   | 59 | 64 | 89 | 20 | 32 | 58 |    |    |    |  |
|                      | 2 | 23    | -0.1006107 | 21   | 41  | 27  | 38  | 14  | 91 | 18 | 36 | 79 | 86 | 24 | 30 | 7   | 83   | 87 | 70 | 82  | 61         | 66   | 53 | 73  | 74  | 57  | 67  | 55 |    |    |    |    |    |    |    |    |  |
|                      |   |       |            | 11   | 12  | 8   | 100 | 28  | 20 | 32 | 17 |    |    |    |    |     |      |    | 54 | 88  | 69         | 68   | 94 | 44  | 92  | 23  | 25  | 33 | 56 | 49 | 34 | 96 | 23 | 39 |    |    |  |
|                      | 3 | 23    | -0.1479659 | 40   | 103 | 102 | 1   | 59  | 64 | 89 | 43 | 62 | 46 | 50 | 48 | 58  | 70   | 82 | 45 | 76  | 47         | 78   | 77 | 84  | 13  | 98  | 22  | 9  | 15 | 29 | 42 | 63 | 51 |    |    |    |  |
|                      |   |       |            | 53   | 61  | 66  | 73  | 74  | 57 | 67 | 55 |    |    |    |    |     |      |    | 52 | 60  | 10         | 14   | 91 | 18  | 17  | 21  | 41  | 27 | 38 | 36 | 79 | 86 | 24 |    |    |    |  |
|                      | 4 | 33    | 0.0287623  | 54   | 88  | 69  | 68  | 94  | 44 | 92 | 23 | 25 | 33 | 56 | 49 | 34  | 96   | 15 | 52 | 60  | 10         | 14   | 91 | 18  | 17  | 21  | 41  | 27 | 38 | 36 | 79 | 86 | 24 |    |    |    |  |
|                      |   |       |            | 29   | 42  | 63  | 10  | 51  | 52 | 60 | 39 | 45 | 76 | 47 | 78 | 77  | 84   | 9  | 30 |     |            |      |    |     |     |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |
|                      |   |       |            | 13   | 98  | 22  |     |     |    |    |    |    |    |    |    |     |      |    |    |     |            |      |    |     |     |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |

heptadecadienal (×46), *Z, Z, Z*-8, 11, 14-heptadecatrienal (×50)などの脂肪族アルデヒドが確認された。

以上の結果，ステージ〔VI〕に認められた水府葉たばこ香気的主要部は，空気乾燥，貯蔵・熟成中に変動の少ないBグループの化合物を主とし，それに貯蔵・熟成中に増加するAグループ化合物が加わって成立していた。さらに，Cグループ化合物が著しく減少して，バランスのとれた水府葉たばこ香気が成立すると結論された。



## 第 IV 章 ま と め

I 水府葉たばこ香気を発現した水蒸気蒸留中性画分を構成する微量香気成分として

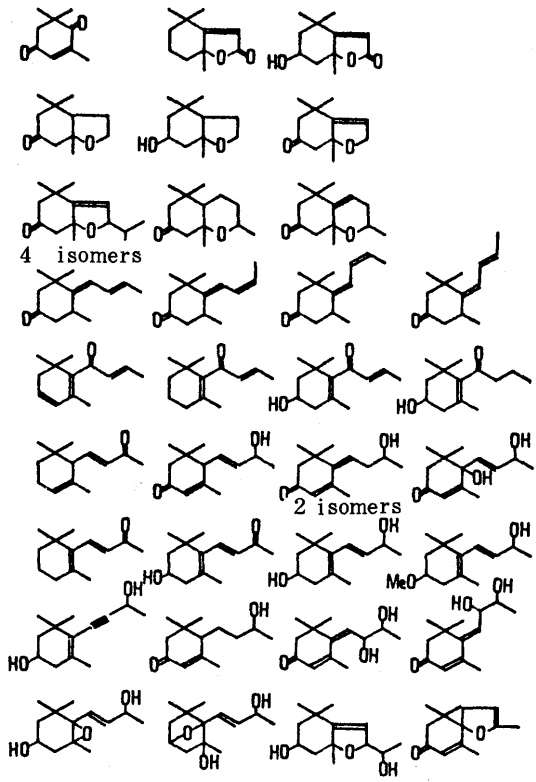
- i) カロチノイド分解物 36 種
- ii) サンバーガノイド関連化合物 25 種
- iii) テルペノイド 21 種
- iv) 芳香族化合物, 脂肪酸エステルなど 16 種

を確認・同定した。オリエント葉たばこに存在するラプダノイドは認められなかった。水府たばこの特徴的香気は最も極性の高い Fraction-11 に存在した。

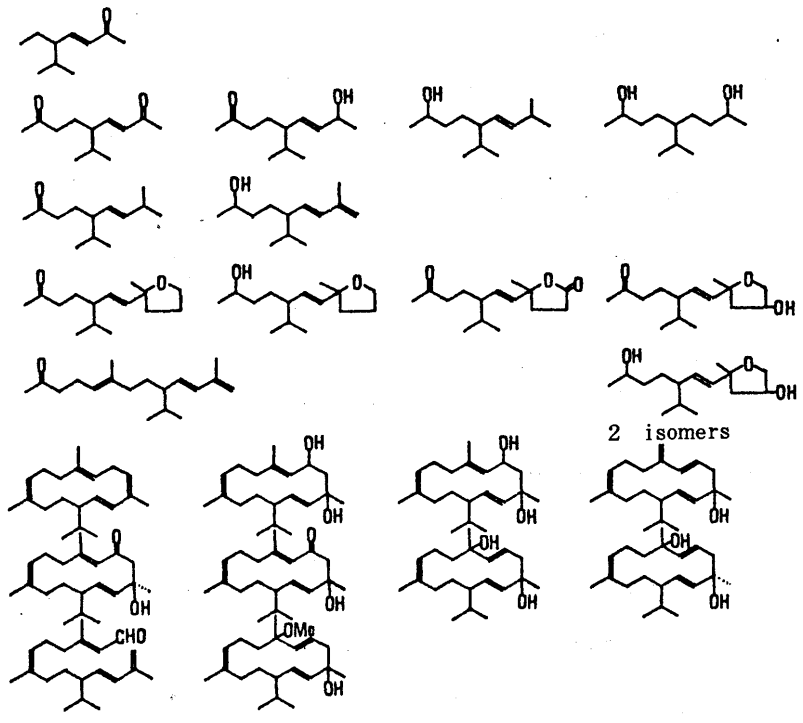
カロチノイド分解物は炭素数 9 から 13 でトリメチルシクロヘキサン (および, トリメチルシクロヘキセン) 骨格を有していた。分子内に酸素原子を 1 から 3 個有するものが多く, カルボニル基, エポキシ環 (エーテル環) あるいは水酸基として存在した。一般にカルボニル基を含む化合物は香り立ちの強い花様香気を有していた。一方, 水酸基を持つ化合物は常温で弱い香気を示したが, 葉たばこに添加すると強い空気乾燥葉たばこ様の香気を発現した。カロチノイド分解物は葉たばこ中のカロチノイドが鎖状部分で酸化分解した結果生じたと考えられた。

サンバーガノイド関連化合物は炭素数 10 から 20 の, イソプロピル基を持った化合物で, 酸素原子を 1 から 3 個含むものが多かった。その構造から, タバコ葉表面の毛茸より分泌される  $\alpha$ -,  $\beta$ -2,7,11-thunbergatrien-4,6-diol が酸化分解して生成したものと考えられた。サンバーガノイド関連化合物は煙のキメを細かくし, 口当りをやわらかくして香気にまとまりを与える効果を有していた。

以上のカロチノイド分解物およびサンバーガノイド関連化合物が, 水府葉たばこの特徴的な香気成分であった。

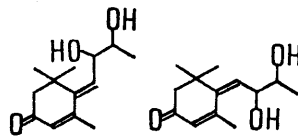
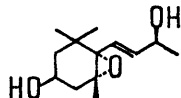
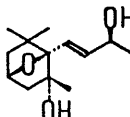
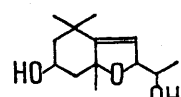
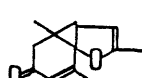
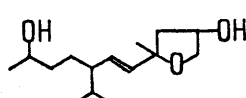


カロチノイド分解物

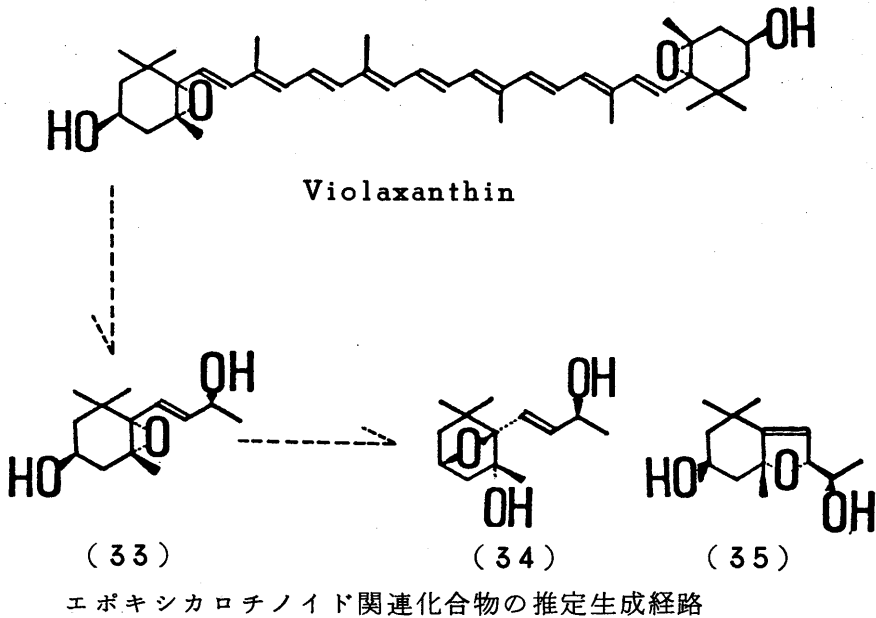


サンバーガノイド関連化合物

II 水蒸気蒸留中性画分より19種の新規な香気成分を見出した。そのうち8種の化合物, 8,9-dihydro-8,9-dihydroxymegastigmatrienones (31, 32), (3*S*, 5*R*, 6*S*, 9*ξ*)-5,6-dihydro-3-hydroxy-5,6-epoxy- $\beta$ -ionol (33), 5,6-dihydro-5 $\alpha$ -hydroxy-3 $\beta$ , 6 $\beta$ -epoxy- $\beta$ -ionol (34), 3-hydroxyactinidol (35), 8,9-dehydrotheaspirone (36) および 1,4-epoxy-2,10-dihydroxy-7-isopropyl-4-methyl-5*E*-undecenes (49, 50)を Fraction-11 より単離し構造を決定した。なかでも 5,6-dihydro-5 $\alpha$ -hydroxy-3 $\beta$ ,

- |  |   |                                   |
|--|---|-----------------------------------|
| <p>31, 32 8,9-Dihydro-8,9-dihydroxy-megastigmatrienones</p>  |    | <p>枯葉様香気<br/>木様香気</p>             |
| <p>33 (3<i>S</i>, 5<i>R</i>, 6<i>S</i>, 9<i>ξ</i>)-5,6-Dihydro-3-hydroxy-5,6-epoxy-<math>\beta</math>-ionol</p>            |   | <p>強い枯葉様香気<br/>空気乾燥葉たばこ様香気</p>    |
| <p>34 5,6-Dihydro-5<math>\alpha</math>-hydroxy-3<math>\beta</math>, 6<math>\beta</math>-epoxy-<math>\beta</math>-ionol</p> |  | <p>水府葉たばこ様香気<br/>枯葉様香気</p>        |
| <p>35 3-Hydroxyactinidol</p>   |  | <p>強い枯葉様香気<br/>空気乾燥葉たばこ様香気</p>    |
| <p>36 8,9-Dehydrotheaspirone</p>   |  | <p>グリーンな花様香気<br/>木様香気<br/>新鮮さ</p> |
| <p>49, 50 1,4-Epoxy-2,10-dihydroxy-7-isopropyl-4-methyl-5<i>E</i>-undecenes</p>  |  | <p>枯葉様香気<br/>甘味あり</p>             |

6  $\beta$ -epoxy- $\beta$ -ionol (34) が水府葉たばこ香気に強くかかわっていた。この化合物は 3-hydroxyactinidol (35) とともに, (3*S*, 5*R*, 6*S*, 9*E*)-3-hydroxy-5,6-epoxy- $\beta$ -ionol (33) から生成したと考えられ, さらに化合物 33 はエポキシカロチノイドと同一の絶対配置を示した。従って, エポキシカロチノイドは水府葉たばこの特徴的香気と大きく関与することが示唆された。



その他に, cembrene (51), phytuberol (68), 脂肪族アルデヒド (104~106) を含む 11 種の化合物を見出した。

Ⅲ 水府葉たばこの空気乾燥, 貯蔵・熟成期間中から選んだ 6 ステージの, 水蒸気蒸留中性画分の変動により, 香気の生成過程を明らかにした。6 ステージのガスクロマトグラムに現われた 103 種のピークの変化は一様でなかったが, 主成分分析の結果, 黄変期および貯蔵・熟成期間にピークが大きく変動することがわかり, 両期間が香気の生成に重要であることが示唆された。さらに, クラスタ分析の結果も合せると, 変動が少なく量的に

多いサンバールガノイドなどを主として、それに貯蔵・熟成中に増加するカロチノイド分解物が加わって、水府葉たばこの主要部が構成されていた。さらに、脂肪族アルデヒドなどが除かれてバランスのとれた水府葉たばこ香気が成立すると結論された。

以上、本研究により得られた結果は、すでに消失した水府葉たばこ様の香料を、あるいは香喫味改善用の香料を創製するために、または、香気の豊かな葉たばこを生産するために、基礎的な知見として役立つであろう。また、近年まで<sup>97-100)</sup>に得られた葉たばこ香気成分に関する膨大な知見をもってしても、葉たばこ香気を再現するに至っていないが、本研究が有用な知見になると確信する。

## 謝 辞

本研究をまとめるにあたり、終始懇切な御指導と御鞭撻を賜りました京都大学農学部小清水弘一教授に謹んで感謝の意を表します。また、終始御助言と激励を賜りました京都大学農学部大東肇博士に心から御礼申し上げます。

本研究の遂行に際して御配慮と激励を賜りました日本専売公社中央研究所野口正雄所長，ならびに同所加藤邦雄部長に心から御礼申し上げます。また終始懇切な御指導と御鞭撻を賜りました同所藤森嶺博士，貴重な御助言と激励を賜りました同所金子肇部長，本研究の端緒ともなるべき貴重な御助言を賜りました本社技術調査室福澄哲夫室長，そして本研究の遂行に終始熱心に御協力をいただいた中馬達二博士，植垣令子氏およびお世話になった多くの方々に心から厚く御礼申し上げます。

## 引 用 文 献

- 1) H. Thoms, *Chem. -Ztg.*, **23**, 852(1899).
- 2) A. Shmuk, *State Inst. Tobacco Invest. (U. S. S. R.) Bull.*, **19**, 1 (1924).
- 3) A. Shumk, *State Inst. Tobacco Invest. (U. S. S. R.) Bull.*, **50**, 1 (1929).
- 4) M. Pjatnitsky, *Zeitschr. Untersuch. Lebensm.*, **20**, 511(1935).
- 5) S. Sabetay and L. Trabaud and H. F. Emmanuel, *Compt. Rend.*, **213**, 321(1941).
- 6) S. Sabetay and J. Panouse, *Compt. Rend.*, **225**, 887(1947).
- 7) R. L. Rowland, P. H. Latimer and J. A. Giles, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4680(1956).
- 8) B. H. Woollen, W. J. Irvine, P. W. Brown and D. H. Jones, *Tob. Sci.*, **16**, 101(1972).
- 9) J. D. Mold and J. S. Booth, *Tob. Sci.*, **1**, 38(1957).
- 10) R. L. Rowland, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5007(1957).
- 11) I. Onishi and K. Yamazaki, *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan*, **20**, 68(1956).
- 12) I. Onishi, M. Nagasawa, H. Tomita and T. Fukuzumi, *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan*, **22**, 17(1957).
- 13) 大西勲, 永沢正敏, 富田英夫, 福澄哲夫, 高原広康, 砂川恵津子, 専売中研研究報告, **98**, 45(1958).
- 14) R. A. W. Johnstone and J. R. Pilmer, *Chem. Rev.*, **59**, 885(1959).
- 15) J. A. Giles and J. N. Schumacher, *Tetrahedron*, **14**, 246 (1961).
- 16) J. A. Giles and J. N. Schumacher and G. W. Young,

*Tetrahedron*, 19, 107 (1963).

- 17) D. L. Roberts and R. L. Rowland, *J. Org. Chem.*, 27, 3989(1962).
- 18) D. L. Roberts and W. A. Rohde, *Tob. Sci.*, 16, 107(1972).
- 19) R. R. Johnson and J. A. Nicholson, *J. Org. Chem.*, 30, 2918(1965).
- 20) T. Fukuzumi, H. Kaneko and H. Takahara, *Agric. Biol. Chem.*, 31, 607(1967).
- 21) M. J. Michie and W. W. Reid, *Nature*, 218, 578(1968).
- 22) R. L. Stedman, *Chem. Rev.*, 68, 153(1968).
- 23) H. Kaneko and K. Ijichi, *Agric. Biol. Chem.*, 32, 1337 (1968).
- 24) H. Kaneko and K. Hoshino, *Agric. Biol. Chem.*, 33, 969 (1969).
- 25) H. Kaneko and M. Harada, *Agric. Biol. Chem.*, 36, 168 (1972).
- 26) A. J. Aasen, B. Kimland, S. -O. Almqvist and C. R. Enzell, *Acta Chem. Scand.*, 26, 832(1972).
- 27) A. J. Aasen, B. Kimland, S. -O. Almqvist and C. R. Enzell, *Acta Chem. Scand.*, 26, 2573(1972).
- 28) A. J. Aasen, J. R. Hlubucek and C. R. Enzell, *Acta Chem. Scand.*, B29, 677(1975).
- 29) A. J. Aasen and C. R. Enzell, *Acta Chem. Scand.*, B29, 528(1975).
- 30) A. J. Aasen, N. Junker and C. R. Enzell, *Tetrahedron lett.*, 1975, 2607.
- 31) A. J. Aasen, S. -O. Almqvist and C. R. Enzell, *Beitr. Tobakforsch.*, 8, 366(1976).



- 32) E. Demole and D. Berthet, *Helv. Chim. Acta*, **54**, 681 (1971).
- 33) E. Demole and D. Berthet, *Helv. Chim. Acta*, **55**, 1866 (1972).
- 34) E. Demole and D. Berthet, *Helv. Chim. Acta*, **55**, 1898 (1972).
- 35) E. Demole and P. Enggist, *Helv. Chim. Acta*, **57**, 2087 (1974).
- 36) E. Demole and C. Demole, *Helv. Chim. Acta*, **58**, 1867 (1975).
- 37) E. Demole and P. Enggist, *Helv. Chim. Acta*, **58**, 1602 (1975).
- 38) T. Fujimori, R. Kasuga, M. Noguchi and H. Kaneko, *Agric. Biol. Chem.*, **38**, 891 (1974).
- 39) T. Fujimori, R. Kasuga, H. Kaneko and M. Noguchi, *Agric. Biol. Chem.*, **38**, 2293 (1974).
- 40) T. Fujimori, R. Kasuga, H. Kaneko and M. Noguchi, *Agric. Biol. Chem.*, **39**, 913 (1975).
- 41) T. Fujimori, R. Kasuga, H. Matsushita, H. Kaneko and M. Noguchi, *Agric. Biol. Chem.*, **40**, 303 (1976).
- 42) 藤森嶺, 専売中研研究報告, **118**, 85 (1976).
- 43) T. Fujimori, R. Kasuga, H. Kaneko and M. Noguchi, *Phytochemistry*, **16**, 392 (1977).
- 44) T. Fujimori, R. Kasuga, H. Kaneko, S. Sakamura, M. Noguchi, A. Furusaki, N. Hashiba and T. Matsumoto, *J. C. S. Chem. Comm.*, **1978**, 563.
- 45) 藤森嶺, 金子肇, 日本農芸化学会誌, **53**, R95 (1979).
- 46) T. Chuman, H. Kaneko, T. Fukuzumi and M. Noguchi, *Agric.*

- Biol. Chem.*, **38**, 2295 (1974).
- 47) T. Chuman and M. Noguchi, *Agric. Biol. Chem.*, **41**, 1021 (1977).
  - 48) A. Colledge, W. W. Reid and R. Russell, *Chem. Ind.*, 1975, 570.
  - 49) I. Wahlberg, K. Karlsson, D. J. Austin, N. Junker, J. Roeraade and C. R. Enzell, and W. H. Johnson, *Phytochemistry*, **16**, 1217 (1977).
  - 50) I. Wahlberg, K. Karlsson, D. J. Austin, N. Junker, J. Roeraade and C. R. Enzell, and W. H. Johnson, *Phytochemistry*, **16**, 1233 (1977).
  - 51) I. Wahlberg, K. Karlsson, T. Nishida, K.-P. Cheng, C. R. Enzell, J.-E. Berg and A.-M. Pilotti, *Acta Chem. Scand.*, **31**, 453 (1977).
  - 52) C. R. Enzell, Abst. 34th Tobacco Chemists' Research Conference, **64** (1980).
  - 53) Y. Takagi, T. Chuman, T. Fujimori, H. Kaneko, T. Fukuzumi and M. Noguchi, *Agric. Biol. Chem.*, **42**, 327 (1978).
  - 54) Y. Takagi, T. Fujimori, H. Kaneko, T. Fukuzumi and M. Noguchi, *Agric. Biol. Chem.*, **42**, 1785 (1978).
  - 55) Y. Takagi, T. Fujimori, H. Kaneko and K. Kato, *Agric. Biol. Chem.*, **43**, 2395 (1979).
  - 56) Y. Takagi, T. Fujimori, H. Kaneko and K. Kato, *Agric. Biol. Chem.*, **44**, 467 (1980).
  - 57) Y. Takagi, T. Fujimori, T. Hata, H. Kaneko and K. Kato, *Agric. Biol. Chem.*, **44**, 705 (1980).
  - 58) Y. Kato, H. Kondo, Y. Kitano, G. Hata and Y. Takagi, *Chemistry Lett.*, 1980, 757.

- 59) Y. Takagi, T. Fujimori, H. Kaneko and K. Kato, *Agric. Biol. Chem.*, **45**, 787(1981).
- 60) Y. Takagi, T. Fujimori, H. Kaneko and K. Kato, *Agric. Biol. Chem.*, **45**, 769(1981).
- 61) T. Fujimori, R. Uegaki, Y. Takagi, S. Kubo and K. Kato, *Phytochemistry*, **18**, 2032(1979).
- 62) T. Fujimori, Y. Takagi and K. Kato, *Agric. Biol. Chem.*, **45**, 2925(1981).
- 63) J. C. Gray, S. D. Kung, S. G. Wildman and S. J. Sheem, *Nature*, **252**, 226(1974).
- 64) W. W. Reid, *Biochem. J.*, **100**, 13p(1966).
- 65) D. T. Coxon, K. R. Price, B. Howard and R. F. Curtis, *J. Chem. Soc. Perkin I*, **1977**, 53.
- 66) R. Uegaki, T. Fujimori, H. Kaneko, K. Kato and M. Noguchi, *Agric. Biol. Chem.*, **43**, 1149(1979).
- 67) R. A. Lloyd, C. W. Miller, D. L. Roberts, J. A. Giles, J. P. Dickerson, N. H. Nelson, C. E. Rix and P. H. Ayers, *Tob. Sci.*, **20**, 40(1976).
- 68) D. Behr, I. Wahlberg, T. Nishida and C. R. Enzell, *Acta Chem. Scand.*, **B33**, 701(1979).
- 69) J. R. Hlubcek, A. J. Aasen, B. Kimland and C. R. Enzell, *Phytochemistry*, **12**, 2555(1973).
- 70) J. N. Schumacher and L. Vestal, *Tob. Sci.*, **18**, 43(1974).
- 71) H. Kobayashi and S. Akiyoshi, *J. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1044(1962).
- 72) T. Kobayashi, <sup>13</sup>C-NMR data of synthetic cembrene, Private communication.
- 73) W. G. Dauben, W. E. Thiessen and P. R. Resnick, *J. Am.*

*Chem. Soc.*, 84, 2015 (1962).

- 74) J. L. Courtney and S. McDonald, *Tetrahedron lett.*, 1967, 459.
- 75) B. Kimland, R. A. Appleton, A. J. Roeraade and C. R. Enzell, *Phytochemistry*, 11, 309 (1972).
- 76) B. Kimland, A. J. Aasen and C. R. Enzell, *Acta Chem. Scand.*, 26, 1281 (1972).
- 77) B. Kimland, A. J. Aasen and C. R. Enzell, *Acta Chem. Scand.*, 26, 2177 (1972).
- 78) H. Elmenhorst and G. Reckzeh, *Beitr. Tabakforsch.*, 2, 180 (1964).
- 79) C. C. J. Culvenor, *Tetrahedron lett.*, 1966, 1091.
- 80) H. B. Henbest, *J. Chem. Soc.*, 1951, 1074.
- 81) M. Mousseron-Canet, J. -C. Mani, J. -L. Olivé and J. -P. Dale, *C. R. Acad. Sc. Paris*, t.262, 1397 (1966).
- 82) M. N. Galbraith and D. H. S. Horn, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1972, 113.
- 83) G. Weiss, M. Koreeda and K. Nakanishi, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1973, 565.
- 84) K. Mori, *Tetrahedron*, 30, 1065 (1974).
- 85) H. H. Strain, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1672 (1948).
- 86) 川島伸磨, 蒲生賢次, 葉たばこ研究, 81, 89 (1979).
- 87) 川島伸磨, 蒲生賢次, 宇都宮たばこ試験場報告, 17, 79 (1979).
- 88) K. Gamo and N. Kawashima, *Agric. Biol. Chem.*, 43, 2163 (1979).
- 89) T. R. Kemp, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 52, 300 (1975).
- 90) T. R. Kemp, D. E. Kanavel and L. P. Stoltz, *J. Agr. Food chem.*, 22, 717 (1974).
- 91) T. Galliard and J. A. Matthew, *Biochim. Biophys. Acta*,

- 424, 26(1976).
- 92) J. J. Powers and E. S. Keith, *J. Food Sci.*, **33**, 207(1968).
  - 93) T. Aishima, *Agric. Biol. Chem.*, **43**, 1905(1979).
  - 94) T. Aishima, *Agric. Biol. Chem.*, **43**, 1711(1979).
  - 95) 奥野忠一, 久米均, 芳賀敏郎, 吉沢正, 多変量解析法, 日科技連 (1971).
  - 96) 奥野忠一, 芳賀敏郎, 矢島敬二, 奥野千恵子, 橋本茂司, 古河陽子, 続多変量解析, 日科技連 (1976).
  - 97) W. Inger, B. Dan, E. A. Marie, T. Nishida and C. R. Enzell, *Acta Chem. Scand.*, **B34**, 675(1980).
  - 98) H. Kodama, T. Fujimori and K. Kato, *Agric. Biol. Chem.*, **45**, 941(1981).
  - 99) 藤森嶺, 植垣令子, 久保進, 加藤邦雄, 日本化学会誌, **5**, 889 (1981).
  - 100) U. Bruemmer, C. Paulsen, G. Spremberg, F. Seehofer and V. Heemann, *Zeitschr. Naturforsch. Sect C*, **36**, 1077(1981).
  - 101) The American Chemical Society, *Chemical Abstracts Index Guide* (1977).
  - 102) 時実象一, 情報管理, **23**, 590(1980).
  - 103) 笹本光雄, 坂本徹郎, 黒沢正彦, オンライン情報検策, 地人書館 (1981).
  - 104) The American Chemical Society, *Subject Coverage and Arrangement of Abstracts by Sections in Chemical Abstracts 1975 Edition*.
  - 105) 柳田知司, 診断と治療, **59**, 979(1971).
  - 106) D. G. Vickroy, *Beit. Tobakforsch.*, **8**, 415(1976).
  - 107) Celanese Co., US PAT. 4233993(1981).
  - 108) T. Eicher, F. Müller and S. Steinhoff, *Banbury Report*, **215**(1980).