

# 琉球大学学術リポジトリ

## 沖縄産ヤスデからの臭気成分の研究

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学理学部 公開日: 2008-03-28 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 喜久永, 徹, 金城, 弘, 国吉, 正之, Kikunaga, Toru, Kinjyo, Hiroshi, Kuniyoshi, Masayuki メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12000/5437">http://hdl.handle.net/20.500.12000/5437</a>

## 沖縄産ヤスデからの臭気成分の研究

喜久永 徹\*・金城 弘\*・国吉正之\*

\*琉球大学教養部化学研究室

KIKUNAGA, Toru\*, Hiroshi KINJO\* &amp; Masayuki KUNIYOSHI\*: Studies on the Constituents of Smells from Some Okinawan Local Millepedes

## Abstract

The chemical constituents of sweet smells or odors ejected from the Okinawan local millepedes were investigated. Some aromatic cyanohydrin derivatives in addition to benzoic acid, methyl hydroquinones and methoxy benzoquinones have been isolated from the millepedes as the main volatile components. The structural determination of these compounds was achieved by spectral analysis and chemical methods. A chemotaxonomical view among these millepedes is also described in brief.

## 緒言

ここ数年来、沖縄本島内、特に中・南部一帯においてヤンバルトサカヤスデ（ヤケヤスデ科 *Stuonyglosomidae*, トサカヤスデ属 *Chamberlinius haulienensis* Wang）やオキナワフジヤスデ（ヒメヤスデ科 *Julidae*, フジヤスデ属 *Anaulaciulus Okinawaensis* Shinohara; 最近新種と判明<sup>1)</sup>）などが異常発生を繰り返しており、周辺住民の生活環境を脅かすなど新聞等のマスコミでも度々報じられている<sup>2)</sup>。

大量発生しているこれらのヤスデは、土、堆肥、植木や鋳物等などと共に外国から運ばれ（侵入経路などについては不明）、分布を広げているのではないかとされており、また異常発生の原因は、①ヤスデの食物となる有機質、たとえば落葉、枯れた草が豊富にあること、②沖縄県の気候風土がヤスデの発育に適していること、③ヤスデの天敵がいらないなどの要因が考えられている<sup>3)</sup>。

ヤスデ（馬陸）は節足動物門 *Arthropoda*, 倍脚綱 *Diplopoda* の総称名で、沖縄の方言ではヤンバラー虫（山原虫）、パンバラー虫（水桶虫）、トゥルムシ（燈竜虫）などとも呼ばれている。ヤスデはときどき一部の種類が局地的に多発し、不快害虫の扱いを受けることもあるが、我々の身近に棲む動物の一員であり、有機質を分解する有益な動物である<sup>4)</sup>。

ヤスデは刺激すると、外敵から身を守るために体を「の」字形に巻いて縮こまり、胴部にある臭孔から異臭のある黄色または褐色の分泌液を放出する<sup>5), 6)</sup>。これまでヤスデ類からは、キノン類やフェノール類などの化合物が単離報告されているが、著者等はこのヤスデの発する臭いなどに興味をもち、その臭気成分の検索を行い、化学構造を明かにするとともに、生理活性試験や生物分類学的相関性などについても比較検討したところ、興味ある結果が得られたので、ここに報告する。今回、本研究に用いたヤスデは、前記2種の他に、在来種であるオキナワヤスデ（ババヤスデ科 *Leptodesmidae*, オキナワヤスデ属 *Riukiaria pugionifera* Verhoeff）、ヤエヤマフトヤスデ（フトヤスデ科 *Rhinocricidae*, エダナシフトヤスデ属 *Prospirobolus joannise* Attens）の2種、以上計4種である。

受理：1993年8月16日。

\*General Education Division, University of the Ryukyus, Nishihara-cho, Okinawa 903-01, Japan

### 結果と考察

4種のヤスデから得られた化合物群をScheme 1に示す。ヤンバルトサカヤスデとオキナワヤスデは、生物分類上同一目のオビヤスデ目 (POLYDESMOIDEAE) に属し、その臭気成分は主に芳香族のシアンヒドリン誘導体であったが、一方ヒメヤスデ目 (JULIFORMIA) に属するヤエヤマフトヤスデとオキナワフジヤスデからは、シアンヒドリン誘導体は検出されず、キノン類のみが選択的に得られた。この生物学上の分類(目)による含有成分の顕著な違いは、生物及び化学分類学的見地からも興味のもたれるところである。

Compd. (1)は黄色のオイルとして得られた。IRスペクトル (Fig. 1-1) では $3590\text{cm}^{-1}$ と $3400\text{cm}^{-1}$ にOH基の吸収が見られ、 $3000\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{\text{C-H}}$ ) と $1600\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{\text{C=C}}$ ) にベンゼン環に由来する吸収、そして $2250\text{cm}^{-1}$ に小さいが、 $\text{C}\equiv\text{N}$  3重結合の吸収が見られた。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (Fig. 1-2) では、 $7.48\text{ppm}$  (m, 2H) と $7.42\text{ppm}$  (m, 3H) に芳香族プロトンのシグナル、そして $5.45\text{ppm}$  (s, 1H) に3級炭素についたプロトン、 $3.80\text{ppm}$  (bs, 1H) にOH基のプロトンのシグナルが観察された。 $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル (Fig. 1-3) では、 $118.5\text{ppm}$ にニトリル炭素の小さなシグナル、 $134.7\text{ppm}$ ~ $126.2\text{ppm}$ にベンゼン環の6個の炭素のシグナル、そして $63.1\text{ppm}$ には、水酸基とニトリル基の付いた3級炭素のシグナルが見られた。以上の諸スペクトルデータや元素分析の結果 ( $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ )、及び標品との比較により Comd. (1) は 2-Hydroxy-2-phenylacetonitrile (Mandelonitrile) であることが分かった。

Compd. (2)は白色針状結晶 (ヘキサンから再結晶) で、IRスペクトル、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル、 $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル、及びUVスペクトルなどを安息香酸の標品と比較同定して確認した。

Compd. (3)は、淡黄色のオイルとして得られた。IRスペクトル (Fig. 2-1) では、 $3060\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-H}}$ ) と $1600\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=C}}$ ) にベンゼン環に由来する吸収が見られ、 $1720\text{cm}^{-1}$ にはエステルタイプの $\text{>C=O}$ の吸収、そして $2230\text{cm}^{-1}$ には $\text{C}\equiv\text{N}$  3重結合の小さな吸収が見られた。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (Fig. 2-2) では、 $8.07\text{ppm}$  (d,  $J=7.27\text{Hz}$ , 2H) にbenzoyloxy基のオルト位プロトンのシグナル、そして $7.63\text{ppm}$  (m, 3H)、 $7.47\text{ppm}$  (m, 5H) に残りの芳香族プロトンのシグナルが観測され、また $6.68\text{ppm}$  (s, 1H) にはニトリル基の隣の炭素に付いたプロトンのシグナルが見られた。 $^{13}\text{C-NMR}$  (Fig. 2-3) では、 $134.0$ ~ $128.0\text{ppm}$ にかけて12個の芳香族炭素が、 $116.0\text{ppm}$ にニトリルの炭素、 $164.5\text{ppm}$ にはbenzoyloxy基のエステルタイプのカルボニル炭素、そして $63.5\text{ppm}$ にはニトリルの付け根の炭素が見られた。MSスペクトル (Fig. 2-4) では分子イオンピークが $m/e 237$ に観測され、その他 $116$  ( $[\text{phCHCN}]^+$ )、 $105$  ( $[\text{phC=O}]^+$ , base peak)、 $77$  ( $\text{ph}^-$ ) などに顕著なフラグメントイオンピークが見られた。元素分析とMSスペクトルの結果から、分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ が導かれた。これらの結果より Compd. (3) は 2-Benzoyloxy-2-phenylacetonitrile であることが分かった。これはさらに合成 (Scheme 2) により確認した。

Compd. (4)は、標品のベンジルアルコールのIRスペクトル及びNMRスペクトルデータと比較同定した。

Compd. (5)は、白色針状結晶 (クロロホルムから再結晶) である。IRスペクトル (Fig. 3-1) では、 $3312\text{cm}^{-1}$ にOH基に由来する幅広く大きな吸収が特徴的に観察され、また $3050\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-H}}$ )、 $2927\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-H}}$ )、 $1606\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=C}}$ ) には、ヒドロキノン環由来の吸収が見られた。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (Fig. 3-2) では、 $7.63\text{ppm}$ と $7.53\text{ppm}$ にヒドロキノンのフェノール性水酸基のプロトンシグナルが見られ、 $6.53\text{ppm}$  (dd,  $J=8.58, 0.66\text{Hz}$ , 1H) にヒドロキノ

ン環の5位のプロトンのシグナル、6.65ppm (m, 2H) にヒドロキノン環ののこりのプロトンのシグナル、そして2.15ppm (s, 3H) にはメチル基のシグナルが観測された。<sup>13</sup>C-NMRスペクトル (Fig. 3-3) では、150.8ppmと149.0ppmにOH基の付け根の炭素、125.8ppmにはメチル基の付いている2位の炭素、118.2ppm、116.1ppm、113.6ppmの3本がヒドロキノン環の残りの3つの炭素、そして16.3ppmにはメチル基の炭素のシグナルがそれぞれ観測された。MSスペクトル (Fig. 3-4) では、分子イオンピークがm/e124 (base peak) に見られ、その他107 (M<sup>+</sup>-OH)、95 ([phOH]<sup>+</sup>)、77 (ph<sup>+</sup>) などに顕著なピークが見られた。以上の結果から Compd. (5) は2-Methylhydroquinoneと決定した。

Compd. (6) は塩素のような強い刺激臭のある赤黄色のオイルで得られた。IRスペクトル (Fig. 4-1) では、2950cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C-H</sub>) と1596cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C-C</sub>) にキノン環に由来する吸収が、また1652cm<sup>-1</sup> にはα、β不飽和カルボニルの特徴的な吸収が見られた。

<sup>1</sup>H-NMRスペクトル (Fig. 4-2) では、5位と6位の炭素に付いているプロトンが6.67ppm (d, J=9.9Hz, 1H), 6.58ppm (d, J=9.9Hz 1H) に見られ、4.00ppm (s, 3H) にはキノン環に付いたメトキシ基のプロトン、そして1.93ppm (s, 3H) にはメチル基のシグナルが見られた。<sup>13</sup>C-NMRスペクトル (Fig. 4-3) では188.3ppmと183.3ppmに2つのカルボニルの炭素、155.7ppmにメトキシ基の付け根の炭素、136.3ppmと134.7ppmに5位と6位の炭素、129.0ppmにはメチル基の付け根の炭素、60.9ppmにメトキシ基の炭素、そして8.7ppmにはメチル基の炭素のシグナルがそれぞれ観測された。MSスペクトル (Fig. 4-4) では、分子イオンピークがm/e152 (base peak) に見られ、その他137 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>)、121 (M<sup>+</sup>-OCH<sub>3</sub>) などにもフラグメントイオンピークが見られた。また、元素分析とMSスペクトルの結果から分子式C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>が導かれた。以上の解析結果より Compd. (6) は 2-Methoxy-3-methylbenzoquinoneと決定した。これは Compd. (6) の還元反応 (Scheme 2) により得られたヒドロキノン誘導体 (Compd. (8)) の諸スペクトルデータからも支持された。

Compd. (7) は赤褐色針状結晶 (メタノールから再結晶) である。IRスペクトル (Fig. 5-1) では2951cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C-H</sub>) と1604cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C-C</sub>) にキノン環に由来する吸収、1658cm<sup>-1</sup> にはα、β不飽和カルボニルの吸収、そして1275cm<sup>-1</sup> にはメチルエーテルに帰因する大きな吸収が観測された。<sup>1</sup>H-NMRスペクトル (Fig. 5-2) では、6.43ppm (q, J=1.65Hz, 1H) にキノン環のオレフィンプロトン、4.01ppm (s, 3H) と3.98ppm (s, 3H) にはメトキシ基のメチルプロトンのシングレットが2本、そして2.02ppm (d, J=1.65Hz, 3H) にはキノン環に直接付いているメチル基のプロトンシグナルがそれぞれ見られた。また、decoupling法による6.43ppmのシグナルの照射では、2.02ppmのメチル基プロトンのシグナルパターンがダブルレットからシングレットに変化し、2.02ppmのシグナルの照射では、6.43ppmのカルテットがシングレットへ変化しているのが観測された。以上の諸スペクトルデータ及び、<sup>13</sup>C-NMRスペクトル (Fig. 5-3)、MSスペクトル (Fig. 5-4)、そして前述のCompd. (6) の諸スペクトルデータ等との比較により、Compd. (7) は2,3-Dimethoxy-5-methylbenzoquinoneと決定した。

Table 1に示したように、抗菌・抗カビの生理活性テストの結果ではオビヤスデ目のヤスデから得られたCompd. (3)が*Cladosporium* sp. (カビ) に対してのみ、またヒメヤスデ目のヤスデより得られた化合物 (Compd. (5), (6), (7)) は *S. aureus* 菌に対してのみ活性を示すなど、特異的な選択性が見られた。発芽阻害テストの結果 (Table 2) ではCompd. (3)に阻害性は見られなかったものの、Compd. (1)とCompd. (7)には特に強い活性があった。同じシアン化合物 Compd. (1)とCompd. (3)に明白な活性の差が見られたことは興味深い。これは、Compd. (3)で

は、Compd. (1)のOH基に相当する部分がbenzoyloxy基によって保護されているために酸化されにくくなっており、ベンズアルデヒド生成を伴うシアン化水素の脱離反応が抑制されていることによるものであろうと思われる。

このCompd. (1)は苦扁桃などの植物中にアミグダリンという配糖体の形で存在していることが知られているが<sup>2)</sup>、今回のヤンバルトサカヤステにおけるCompd. (3)のように糖の部分がBenzoyloxy基と置き換わったタイプの化合物が天然に存在するということは興味深いことである。なお、Compd. (1)やキノン誘導体Compd. (5)、(6)、(7)には、強いウニ卵卵割阻害性(5 $\mu$ g/ml:100%)もみられた。

## 実 験

### 測定及び分析機器

融点はすべて柳本マイクロ融点測定器(MP-J3型)で測定し、未補正で記載。薄層クロマトグラフィー(tlc)はMerck社製のKeiselgel 60、F254を使用した。UVスペクトルはJasco UVIDEC-610型、IRスペクトルはKBr錠剤法又は液膜法によりPERKIN ELMER 1600 scerise FTIRで、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルは重クロロホルム中、TMSを内部基準としてJEOL・JNM-PMX60型の分光々度計で、旋光度はAtago・AA-5型(観測管長20cm、内容量3ml)の光度計を使用して測定した。Massスペクトル及び<sup>13</sup>C-NMRスペクトルは大阪大学薬学部並びにハワイ大学に測定を依頼した。また、元素分析の測定は理化学研究所分析センターに依頼した。

なお、HPLCはKUSANO UV-detector KU-331型、Jasco RI-detector 830-RI型及び880-PU型のPUMPを用い、ColumnはJascopack 2.2 $\phi$ ×300mm SS-05、Waters  $\mu$ PORASIL 7.8 $\phi$ ×300mm P/N 84175、Whatman ODS-2 10 $\phi$ ×500mm Partisil M9を使用した。

### 抽 出

採集した4種のヤステは各々計量後、塩化メチレンとアセトン1対1の混合溶媒(約5L)に室温にて30分ほど浸漬した。この抽出液を濃縮後、残留水分を除くため酢酸エチルと振ってその可溶部を分取した。この酢酸エチル可溶部を濃縮して、ヤステの臭気成分を含む粗オイルを得た。これらの抽出オイルの分離精製は、薄層クロマトグラフィー(tlc)や<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにより、その成分組成をチェックしながら以下の各Chart(1~4)に示すような分離操作に従った。

### 分離精製

ヤンバルトサカヤステから得られた粗抽出オイルの分離精製はChart 1に従った。前述の抽出方法により得られた粗オイル(5g)をV.F.C(バキュームフラッシュクロマトグラフィー、wakogel C-200)にかけ、n-ヘキサン→クロロホルム→酢酸エチル→メタノールと溶出溶媒の混合割合(極性)を変え、数フラクションに分画した。Fr. 2のクロロホルム溶出部をLobar Column(Si-gel, 250 $\phi$ ×320mm、n-ヘキシサン/酢酸エチル=2/1)に通したのち、HPLCで数回にわたり分離精製を繰り返し、純粋な化合物Compd. (1)(溶出溶媒:n-ヘキサン/酢酸エチル=4/1)及びCompd. (2)(n-ヘキサン/クロロホルム=1/1)を得た。このCompd.(1)は、他のFr. 3の酢酸エチル溶出部からも同様な分離精製により得られた。また、Fr. 1のn-ヘキサン溶出部からはChartに示すようにLobar Column(Si-gel、n-ヘキサン/クロロホルム=8/1)、HPLC(Jascopack, 2.2 $\phi$ ×300mm、n-ヘキサン/クロロホルム=2/1)により分離精

製を繰り返して Compd. (3)を得た。

残りのヤスデから得られた粗抽出オイルについても上記と同様に種々のカラムクロマトグラフィーを用いて、適宜溶出溶媒の種類や割合を変えながら分離精製を行なった。詳細は各 Chart 2-4に示す通りである。

Compd. (1), (2-Hydroxy-2-phenylacetonitrile), (manderonitrile); yellow oil; UV (MeOH):  $\lambda_{max}$  215 ( $\epsilon = 2981$ ), 242 (783) nm; IR (CCl<sub>4</sub>):  $\nu_{max}$  3590, 3400, 2990, 2250, 1610, 1450, 1280 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.8 (m, 2H), 7.42 (m, 3H), 5.45 (s, 1H), 3.80 (bs, 1H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  135.1 (s), 129.7 (d), 129.1 (d, 3×C), 126.2 (d), 118.5 (s), 63.1 (d); Comb. Anal. Calcd for C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO (MW133.15): C, 72.17; H, 5.23; N, 10.52; O, 12.02%. Found: C, 70.60; H, 5.23; N, 9.71; O, 14.10%

Compd. (2), (Benzoic acid); white crystals (from Hexane); mp 121°C (lit.<sup>8)</sup> mp 122°C); UV (MeOH):  $\lambda_{max}$  240 ( $\epsilon = 1582$ ), 272 (886) nm; IR (KBr):  $\nu_{max}$  300, 2870, 1690, 1410, 1280 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  10.85 (s, 1H), 8.13 (d, J=7.7Hz, 2H), 7.60 (m, 1H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  172.6 (s), 133.9 (d), 130.3 (d, 2×C), 129.4 (s), 128.6 (d, 2×C); MS: m/e (relative intensity) 122 (M<sup>-</sup>, 68.3%), 105 (basepeak), 77 (68.8).

Compd. (3), (2-Benzoyloxy-2-phenylacetonitrile); yellowish oil (lit.<sup>9)</sup> mp 61°C); [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +0.2° (c. 0.24, MeOH); UV (MeOH):  $\lambda_{max}$  241 ( $\epsilon = 5378$ ) nm; IR (CCl<sub>4</sub>):  $\nu_{max}$  3070, 3040, 2940, 2330, 1970, 1950, 1910, 1720, 1600 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CCl<sub>4</sub>)  $\delta$  8.07 (d, J=7.27Hz, 2H), 7.63 (m, 3H), 7.47 (m, 5H), 6.68 (s, 1H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  164.5 (s), 134.0 (d), 132.0 (s), 130.5 (d), 130.4 (d, 2×C), 130.0 (d, 2×C), 129.0 (d, 2×C), 128.5 (s), 128.0 (d, 2×C), 116.0 (s), 63.5 (d); MS: m/e (relative intensity) 237 (M<sup>-</sup>, 12.3%), 116 ([phCHCN]<sup>+</sup>, 25.8), 105 ([ph=O]<sup>+</sup>, base peak), 77 (ph<sup>+</sup>, 16.9); Comb. Anal. Calcd for C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub> (MW237.26): C, 75.94; H, 4.67; N, 5.90; O, 13.50%. Found: C, 75.79; H, 4.83; N, 5.76; O, 13.65%

Compd. (3)の合成: Compd. (2) (15.0mg) に塩化チオニル (SOCl<sub>2</sub>, 20.1mg) を加え、塩化カルシウム管を取りつけた冷却管を使用し、ホットイングスターラーで加熱しながら1時間ほど還流する。薄層クロマトグラフィー (tlc) で反応が完全に進んだことを確認した後、濃縮し、Compd. (1) (16.2mg) を加え、時々攪拌しながら室温で約2時間放置、再度tlcでチェックしHPLC (Jascopack, Hexane/CHCl<sub>3</sub>=2/3) で精製することによりオイル状のCompd. (3) (26.5mg, 90.9%) を得た。

Compd. (4), (Benzyl alcohol); oil; IR (CCl<sub>4</sub>):  $\nu_{max}$  3329, 3028, 1953, 1877, 1808, 1730, 1606, 735 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CCl<sub>4</sub>)  $\delta$  7.1 (s, 5H), 4.4 (s, 2H), 3.1 (bs, 1H); <sup>13</sup>C-NMR (An-d<sub>6</sub>)  $\delta$  129.3 (s), 128.5 (d, 2×C), 127.1 (d), 126.9 (d, 2×C), 64.4 (t).

Compd. (5), (2-Methylhydroquinone); white crystals (from CHCl<sub>3</sub>); mp 121.0-123.5°C (lit.<sup>10)</sup> mp 124-126°C); UV (MeOH):  $\lambda_{max}$  225 ( $\epsilon = 3575$ ), 293 (2983) nm; IR (KBr):  $\nu_{max}$  3313, 3050, 2927, 1606, 771 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, An-d<sub>6</sub>)  $\delta$  7.63 (s, 1H), 7.53 (s, 1H), 6.65 (m, 2H), 6.53 (dd, J=8.58, 0.66Hz, 1H), 2.10 (s, 3H); <sup>13</sup>C-NMR (An-d<sub>6</sub>)  $\delta$  150.8 (s), 149.0 (s), 125.8 (s), 118.2 (d), 116.1 (d), 113.6 (d), 16.3 (q); MS: m/e (relative intensity) 124 (M<sup>-</sup>, basepeak), 107 (M<sup>-</sup>-OH, 13.9%), 95 ([phOH]<sup>+</sup>, 27.4), 77 (ph<sup>+</sup>, 18.9).

Compd. (6), (2-Methoxy-3-methylbenzoquinone); reddish yellow oil (lit.<sup>11)</sup> mp 19-30°C);

UV (MeOH) :  $\lambda_{max}$  220 ( $\epsilon = 3550$ ), 252 (6840), 363 (608) nm; IR (CCl<sub>4</sub>) :  $\nu_{max}$  2950, 1652, 1596, 1210 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  6.67 (d, J=9.9Hz, 1H), 6.58 (d, J=9.9Hz, 1H), 4.00 (s, 3H), 1.93 (s, 3H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  188.3 (s), 183.2 (s), 155.7 (s), 136.5 (d), 136.3 (d), 129.0 (s), 60.9 (q), 8.7 (q); MS: m/e (relative intensity) 152 (M<sup>+</sup>, base peak), 137 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, 17.7%), 121 (M<sup>+</sup>-OCH<sub>3</sub>, 13.8); Comb. Anal. Calcd for C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> (MW152.16) : C, 63.14; H, 5.31; O, 31.5% Found: C, 61.21; H, 4.94; O, 33.85%

Compd. (8)の合成: 0.1N-HCl 10mlと少量のMeOHに溶かしたCompd. (6) (12.9mg)を合わせた懸濁液に室温で亜鉛粉末 (640mg)を少量ずつ攪拌しながら加える。tlcで反応が完全に進んだことを確認した後、NaHCO<sub>3</sub>で中和し、EtOAcで抽出する。HPLC ( $\mu$ PORASIL, Hexane/EtOAc = 3/1)で精製することにより白色針状結晶 Compd. (8), (2-Methoxy-3-methylhydroquinone) (8.8mg, 67.3%)を得た。IR (KBr) :  $\nu_{max}$  3271, 2945, 1210, 798 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CCl<sub>4</sub>)  $\delta$  6.45 (d, J=7Hz, 2H), 3.65 (s, 3H), 2.10 (s, 3H).

Compd. (7), (2,3-Dimethoxy-5-methylbenzoquinone) : reddish brown crystals (from MeOH); mp 55.5-58.0°C (lit. <sup>12)</sup> mp 59°C); UV (MeOH) :  $\lambda_{max}$  215 ( $\epsilon = 5096$ ), 263 (12012), 400 (728) nm; IR (KBr) :  $\nu_{max}$  2951, 1658, 1604, 1276 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  6.43 (q, J=1.65Hz, 1H), 4.01 (s, 1H), 3.98 (s, 1H), 2.02 (d, J=1.65Hz, 3H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  184.4 (s), 184.2 (s), 145.0 (s), 144.8 (s), 144.1 (s), 131.3 (d), 61.3 (q), 61.2 (q), 15.5 (q); MS: m/e (relative intensity) 182 (M<sup>+</sup>, 64.2%), 167 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, 41.1), 153 (16.9), 137 (base peak).

### 結 論

- (1) オビヤステ目類のヤステ (ヤンバルトサカヤステ・オキナワヤステ)の臭気成分には主に芳香族のシアン化合物が含まれており、ヒメヤステ目類 (ヤエヤマフトヤステ・オキナワフジヤステ)には、刺激臭の強いキノン類が含まれていることが分かった。
- (2) ヒメヤステ目類のヤステには、オビヤステ目類のヤステにはみられないメチルヒドロキノンが多量に含まれているのが特徴的であった。
- (3) オビヤステ目類とヒメヤステ目類のヤステの臭気成分の抗菌・抗カビテストに対する結果には明瞭な違い (選択的な特異性)がみられた。即ち、前者は、*Cladosporium* sp. (カビ) に対してのみ活性を示し、後者は *S. aureus* 菌に対してのみ活性を示した。
- (4) 新種のオキナワフジヤステから得られたキノン Compd. (7)は、抗菌性及び発芽阻害性テストのいずれに対しても強い活性を示した。
- (5) ヤステ類の臭気成分にはそのヨウ素臭などから、ヨウ素化合物なども含まれているのではないかとされているが<sup>6)</sup>、今回検索したヤステ類からは見つけだすことはできなかった。

### 謝 辞

終わりにあたり、実験の便宜とご指導、並びに<sup>1</sup>H-NMRや<sup>13</sup>C-NMRなどのスペクトルを測定していただいた、琉球大学理学部海洋学科・比嘉辰雄教授および田中淳一先生に深く感謝いたします。

また、ヤステの同定や採集に関するいろいろな情報を提供していただいた沖縄大学生物学研究室の大嶺哲雄教授ならびに沖縄県公害衛生研究所の比嘉ヨシ子研究主任にもお礼申し上げます。

す。最後に、サンプリングの際に協力いただいた理学部化学科4年次の比嘉吉隆、大城直雅両君にも感謝いたします。

引用文献

- 1) 琉球新報 1990年11月22日朝刊.
- 2) 琉球新報 1989年11月11日夕刊、1989年12月10日朝刊、1990年11月19日朝刊.
- 3) 比嘉ヨシ子・岸本高男、沖縄県公害衛生研究所報 (20) : 62 (1987) ; 大嶺哲雄、日本生物教育会沖縄大会記念誌“沖縄の生物”別刷、321 (1984).
- 4) 岸本高男・比嘉ヨシ子、沖縄の衛生害虫、126pp. 新星図書出版、那覇 (1986).
- 5) M. De Bernardi, G. Vidari & P. Vita-Finzi, *Naturwissenschaften*, 69 : 601 (1982) ; W. F. Wood, J. Sheferd, B. Chong & J. Meinwald, *Nature*, 253 : 20 (1975).
- 6) 山崎幹夫・中嶋暉躬・伏谷伸宏、天然の毒 - 毒草・毒虫・毒魚 - . 69pp; 堅省堂、東京 (1986).
- 7) A. P. Ryles, K. Smith & R. S. Ward 著、芝 哲夫、乾 利成、広津順弘、楠本正一 訳、ライフサイエンス 有機化学、212pp: 化学同人、東京 (1989).
- 8) 志田正二 監修、化学辞典 (普及版)、森北出版 (1989).
- 9) Maria D. Rozwadowska, *Tetrahedron*, 41(15) : 3135 (1985) ; T. Kolasa and M. J. Miller, *J. Org. Chem.*, 52 : 4978 (1987).
- 10) J. M. Aizpurua, B. Lecea & C. Palomo, *Can. J. Chem.*, 64 : 2342 (1986).
- 11) J. R. Laly & H. Rapoport, *J. Org. Chem.*, 46 : 2745 (1981).
- 12) M. Matumoto & H. Kobayashi, *Ibid.*, 50 : 1766 (1985).

Table 2. Results of Germination Inhibition test

Compd. *1 ( $\mu$ g/disk)	Compd. (1)		Compd. (2)		Compd. (3)	
	(50)	(100)	(50)	(100)	(50)	(100)
seed						
Tumamina	84%	92%	64%	100%	4%	0%
Hatukadaikon	37%	75%	19%	75%	19%	0%
Compd. *1 ( $\mu$ g/disk)	Compd. (5)		Compd. (6)		Compd. (7)	
	(50)	(100)	(50)	(100)	(50)	(100)
seed						
Tumamina	0%	20%	20%	40%	20%	100%

$$\text{阻害率 (\%)} = \frac{A-B}{C} \times 100$$

A : サンプルの発芽しなかった数  
 B : コントロールの発芽しなかった数  
 C : コントロールの発芽数

\*1 diskの直径は8mm (TOYO ADVANTEC PAPER DISK)



Table 1. Results of Anti-bacterial and Anti-fungal test

*2 microorganism	Compd. *1 ( $\mu$ g/disk)		Compd. (1)		Compd. (2)		Compd. (3)	
	(50)	(100)	(50)	(100)	(50)	(100)	(50)	(100)
<i>S. aureus</i>	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>E. coli</i>	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Trichoderma</i> sp.	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>A. niger</i>	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Cladosporium</i> sp.	-	-	-	-	-	+	+	+
*2 microorganism	Compd. *1 ( $\mu$ g/disk)		Compd. (5)		Compd. (6)		Compd. (7)	
	(50)	(100)	(50)	(100)	(50)	(100)	(50)	(100)
<i>S. aureus</i>	+	++	-	++	++	+++	++	+++
<i>E. coli</i>	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>B. subtilis</i>	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Trichoderma</i> sp.	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>A. niger</i>	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Cladosporium</i> sp.	-	-	-	-	-	-	-	-

Negative ; -, Positive ; + (阻害円の半径 7 mm未満), ++ (半径 7 mm以上13mm未満), +++ (半径13mm以上20mm未満)

\*1 diskの直径は 8 mm (TOYO ADVANTEC PAPER DISK)

\*2 bacteria (*S. aureus*, *E. coli*, *B. subtilis*),  
fungus (*Trichoderma* sp., *A. niger*, *Cladosporium* sp.)

Chart 1.

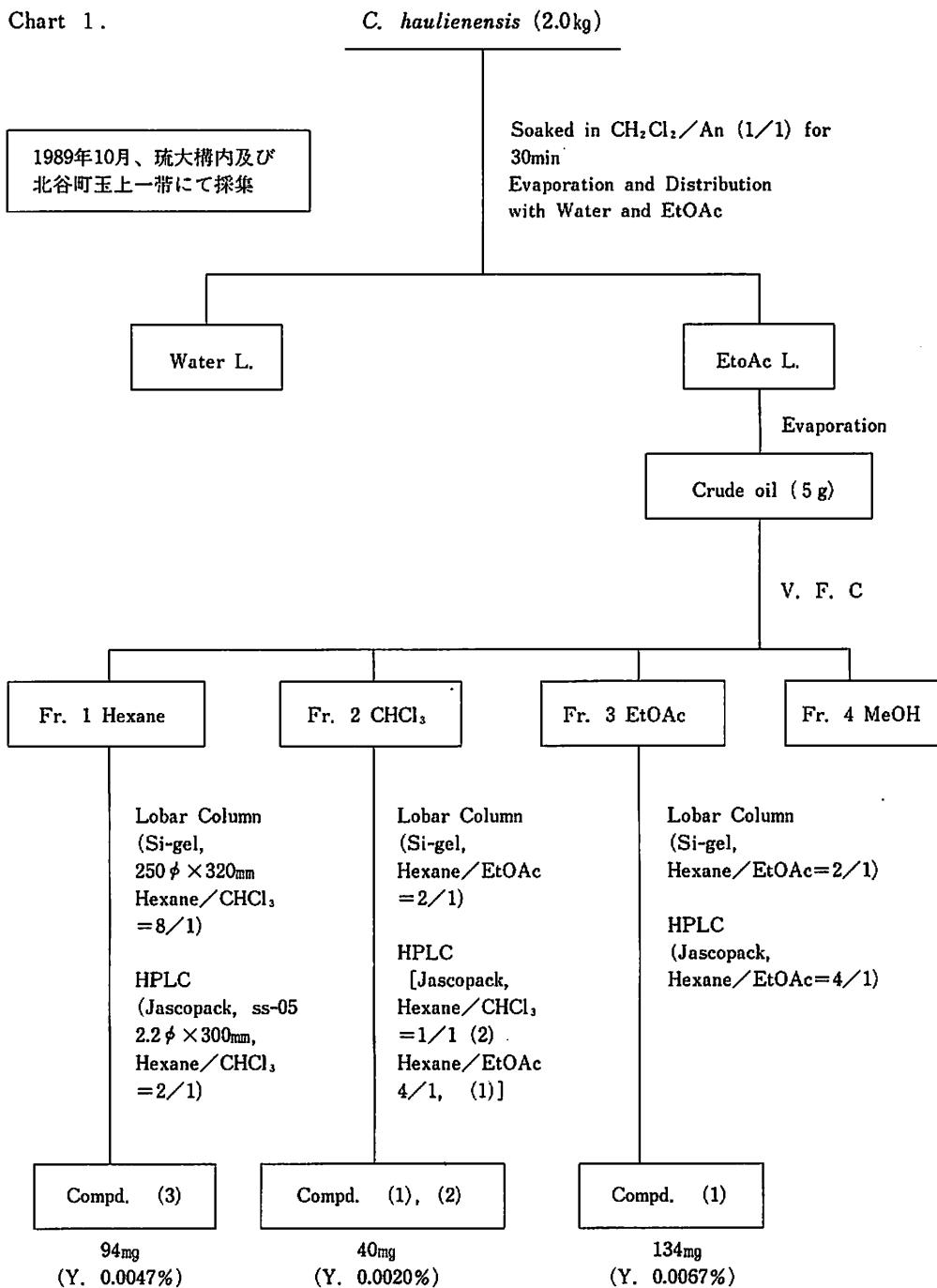


Chart 2.

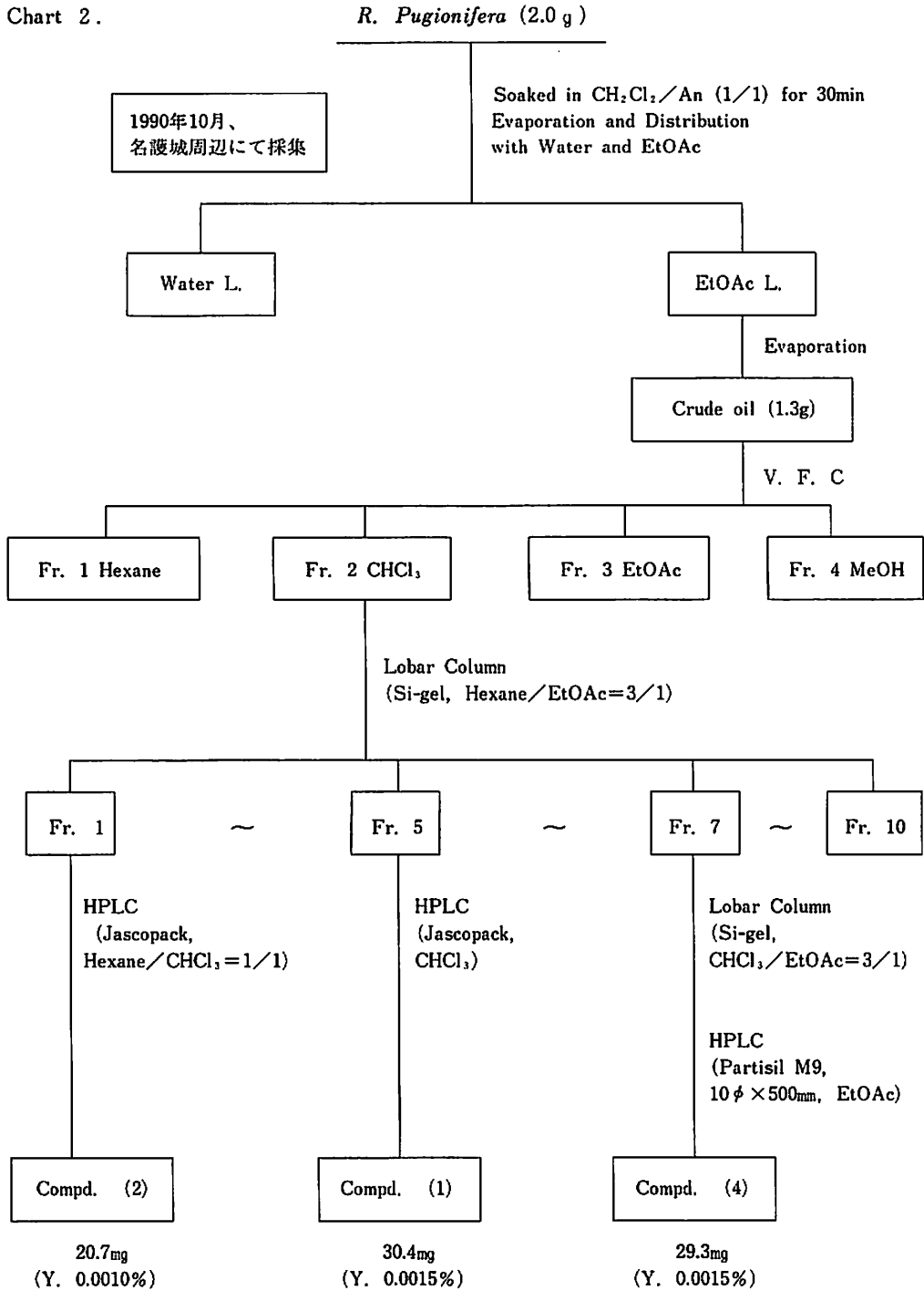


Chart 3.

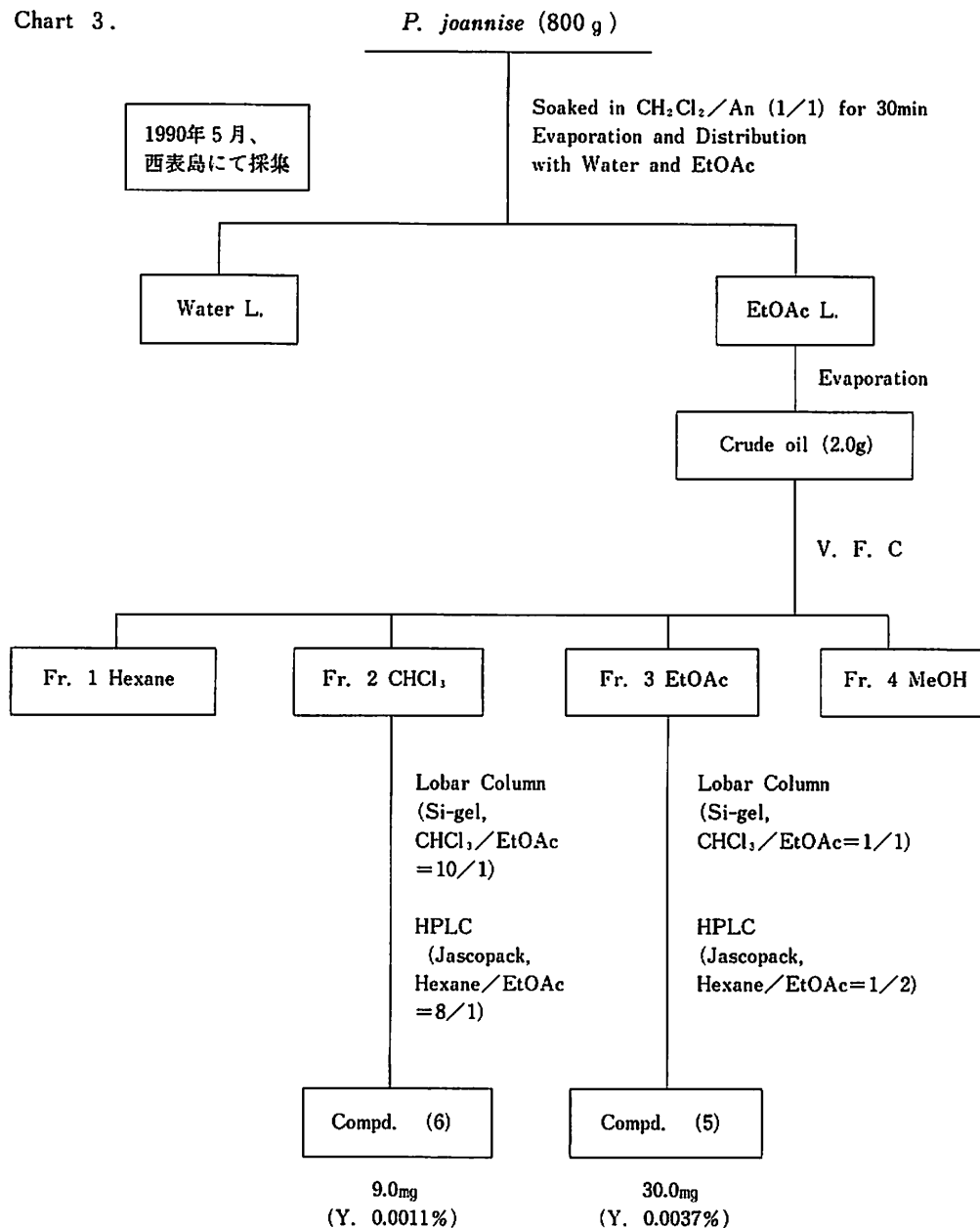
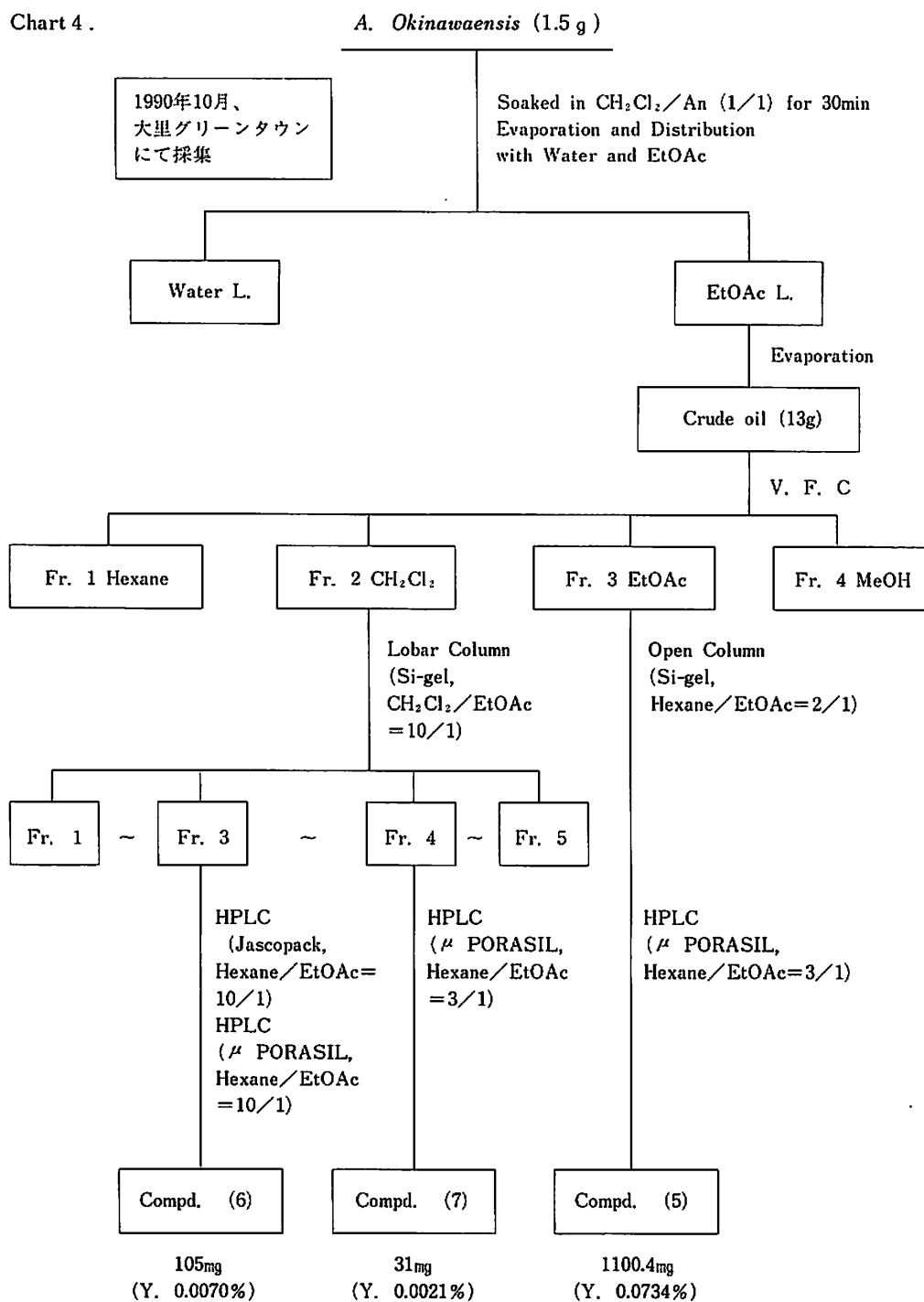


Chart 4.



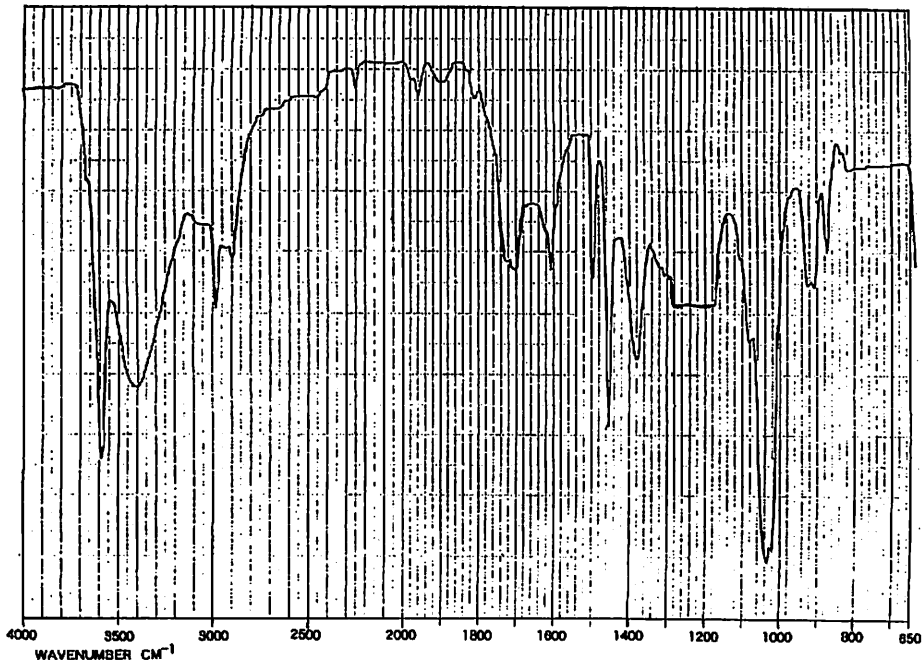


Fig. 1 - 1. IR Spectrum of Compd. (1)

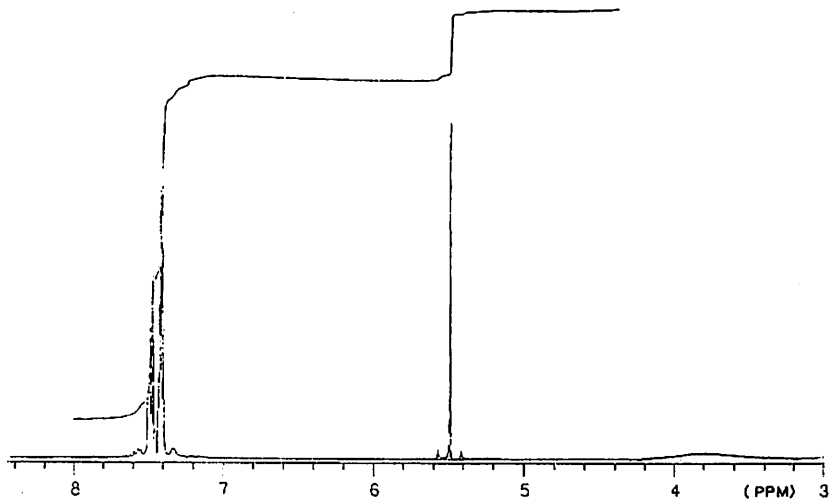


Fig. 1 - 2. <sup>1</sup>H-NMR Spectrum of Compd. (1)

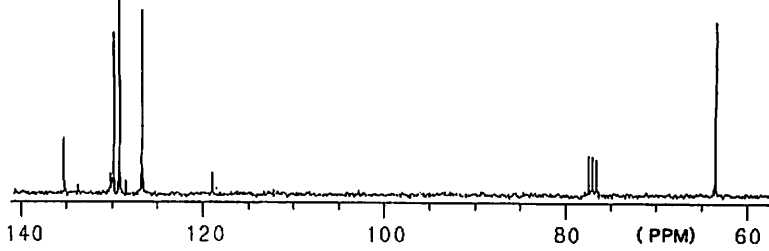


Fig. 1 - 3. <sup>13</sup>C-NMR Spectrum of Compd. (1)

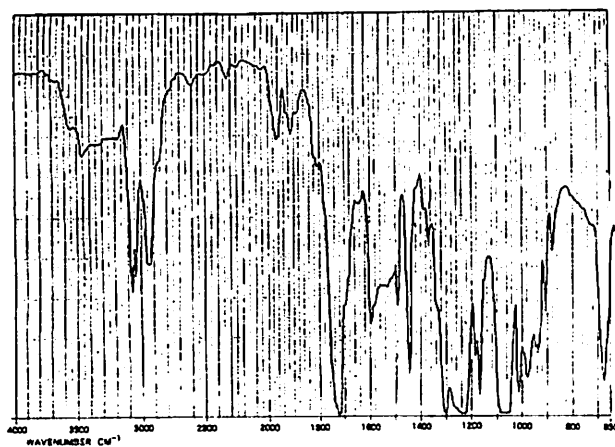


Fig. 2 - 1. IR Spectrum of Compd. (3)

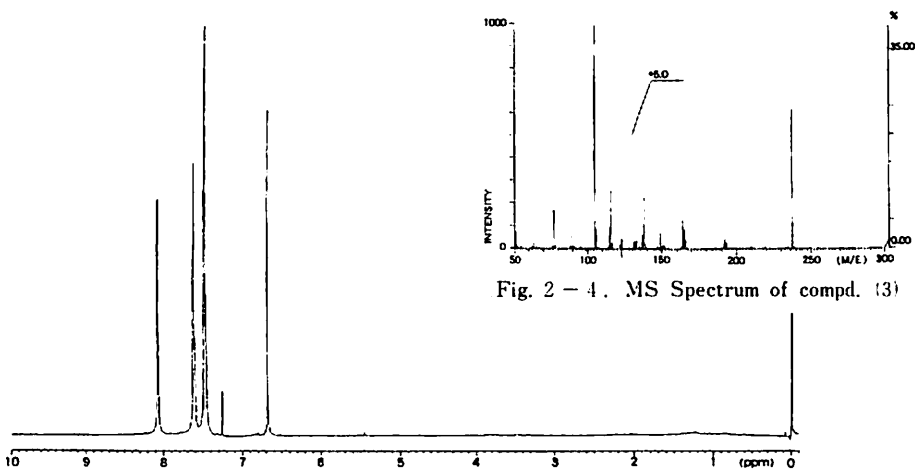
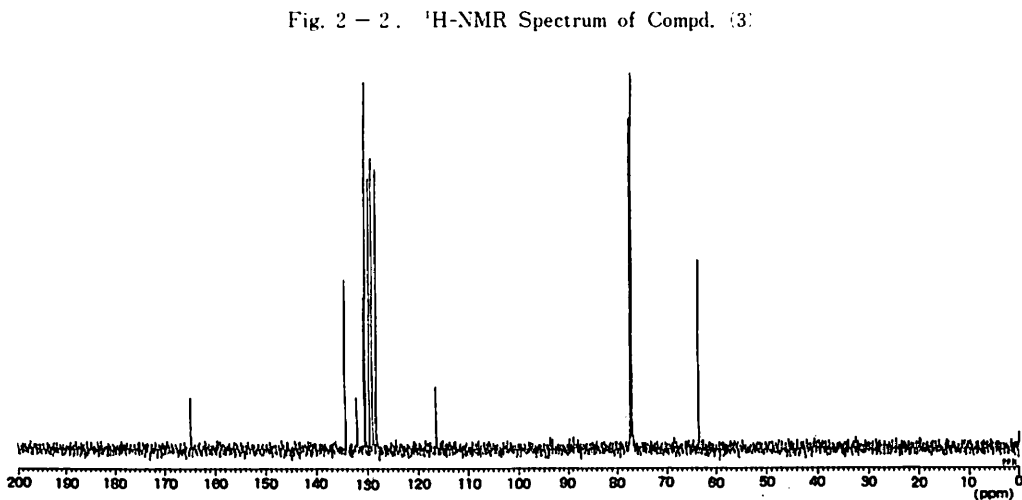


Fig. 2 - 4. MS Spectrum of compd. (3)

Fig. 2 - 3. <sup>13</sup>C-NMR Spectrum of Compd. (3)

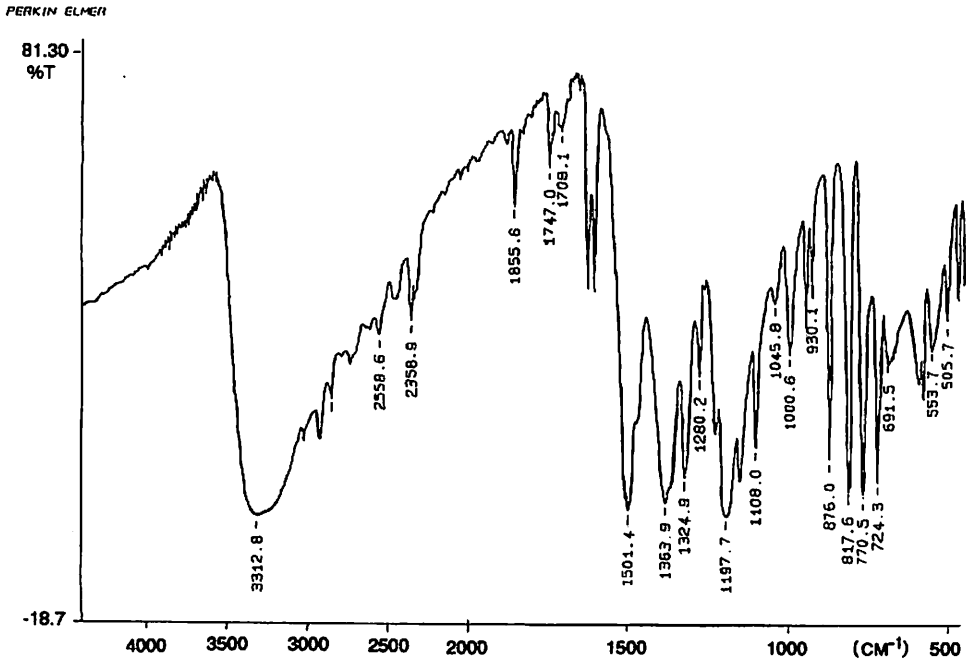


Fig. 3 - 1. IR Spectrum of Compd. (5)

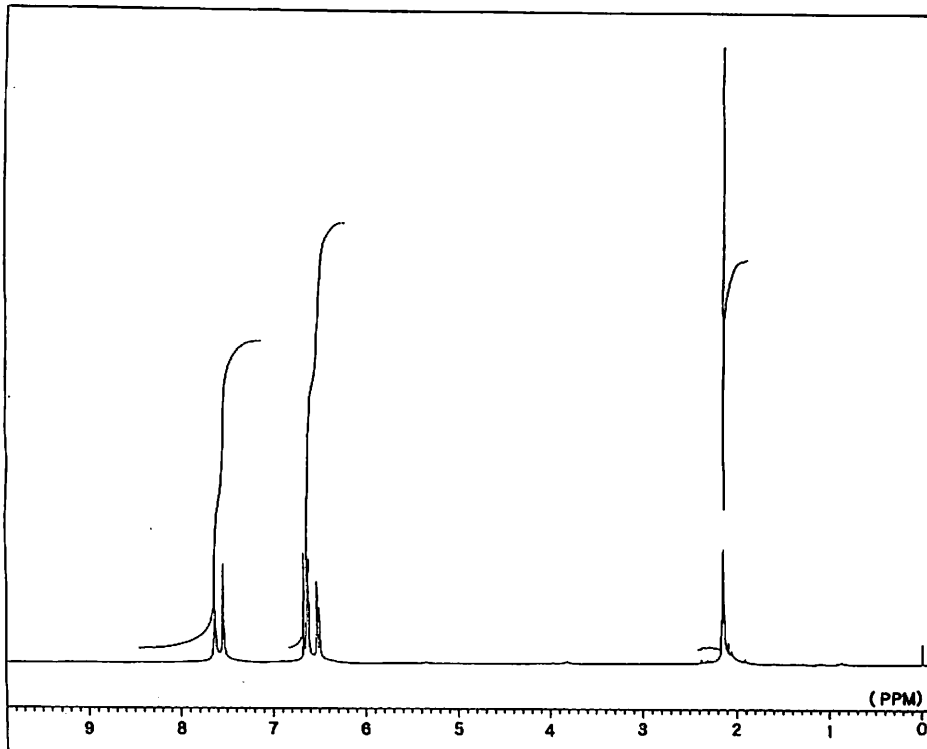


Fig. 3 - 2. <sup>1</sup>H-NMR Spectrum of Compd. (5)



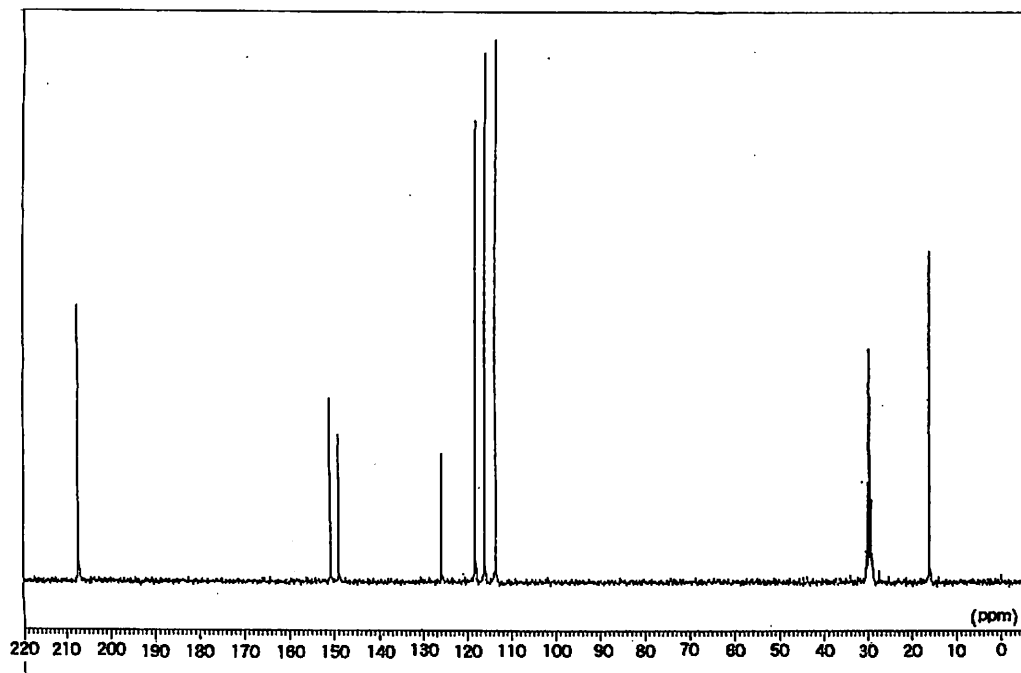
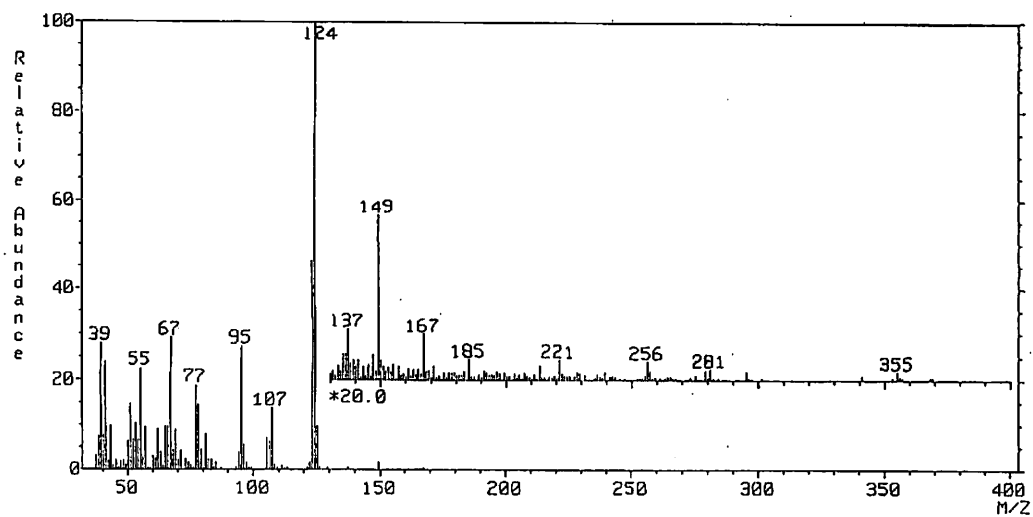
Fig. 3 - 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectrum of Compd. (5)

Fig. 3 - 4. MS Spectrum of Compd. (5)

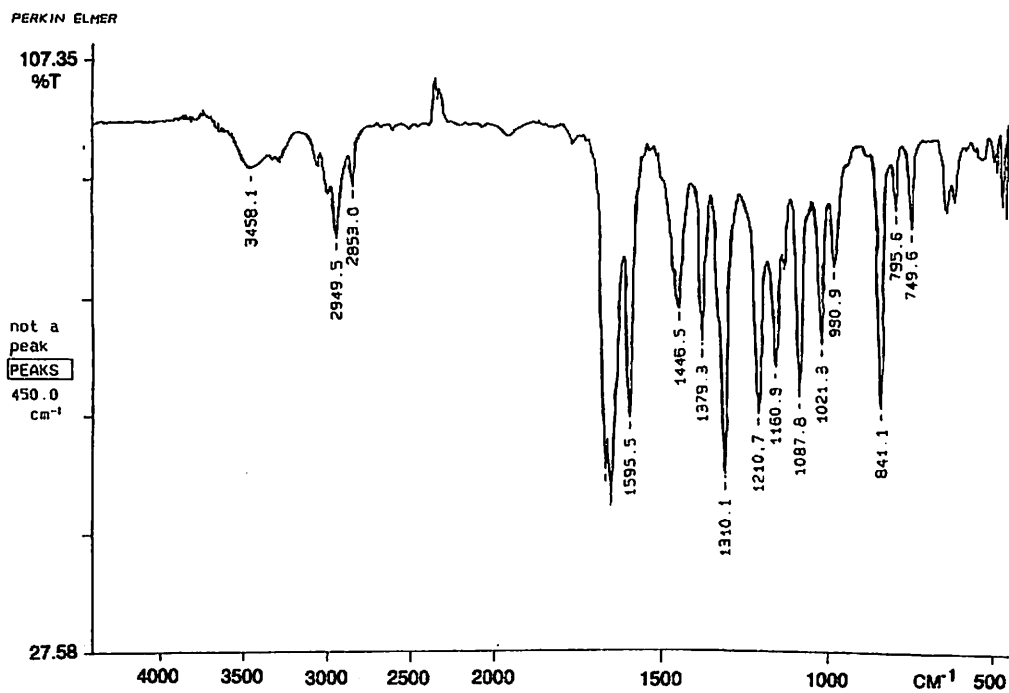


Fig. 4 - 1. IR Spectrum of Compd. (6)

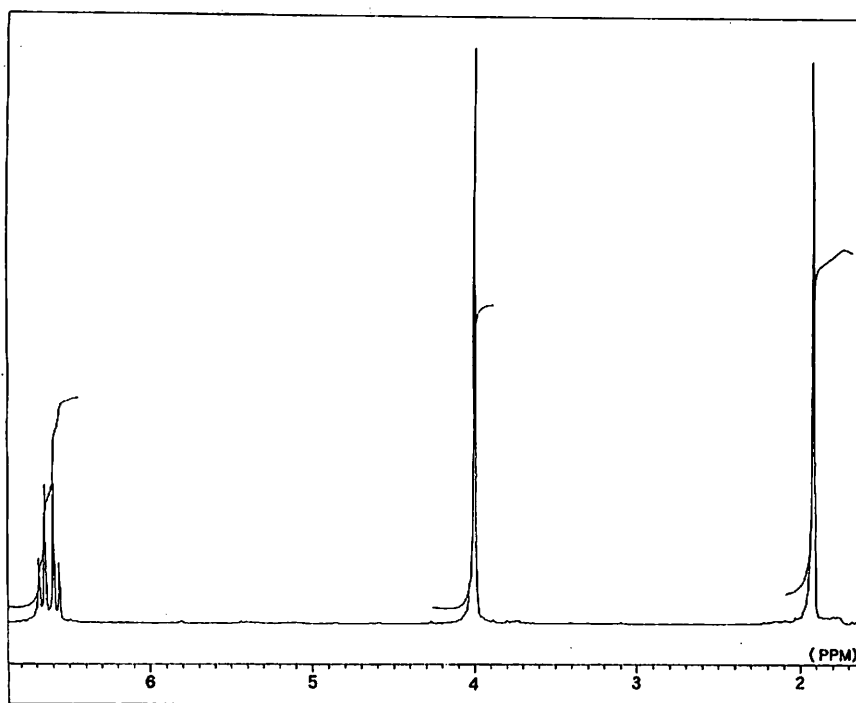


Fig. 4 - 2.  $^1\text{H}$ -NMR Spectrum of Compd. (6)

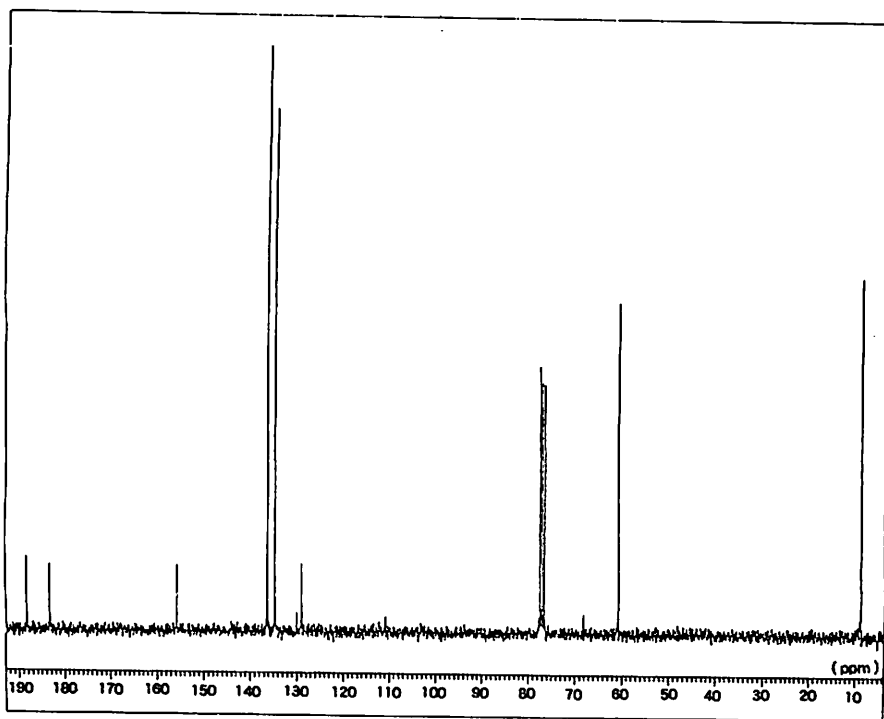
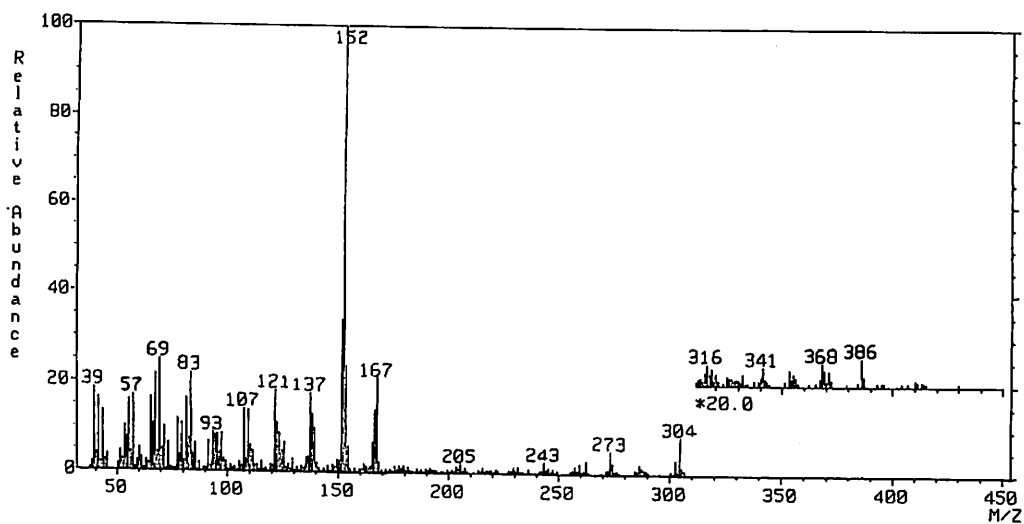
Fig. 4 - 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectrum of Compd. (6)

Fig. 4 - 4. MS Spectrum of Compd. (6)

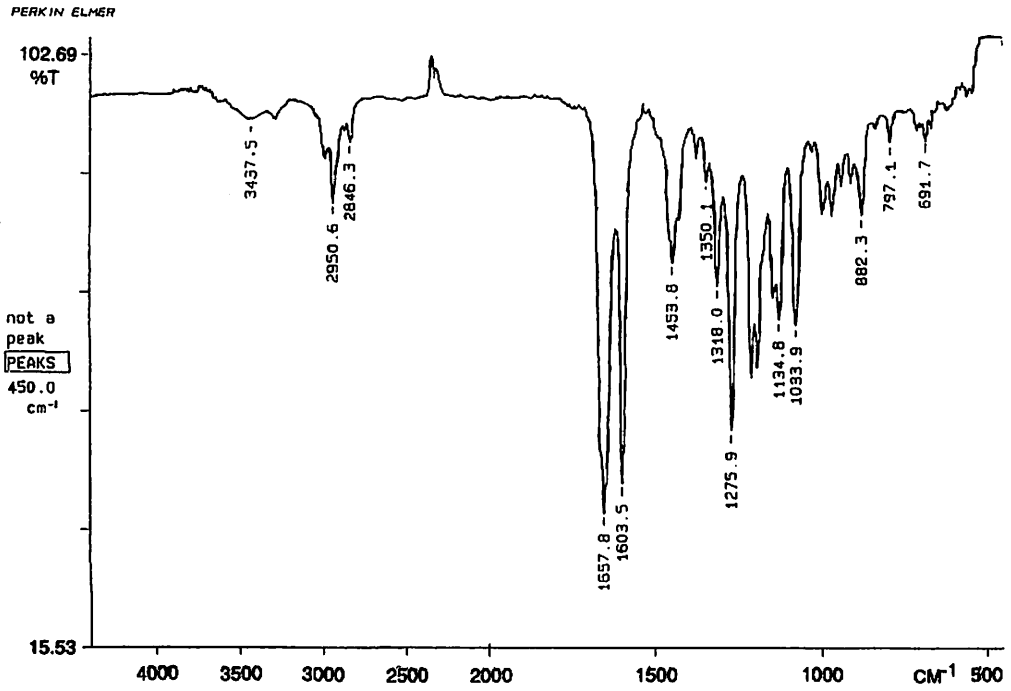


Fig. 5 - 1. IR Spectrum of Compd. (7)

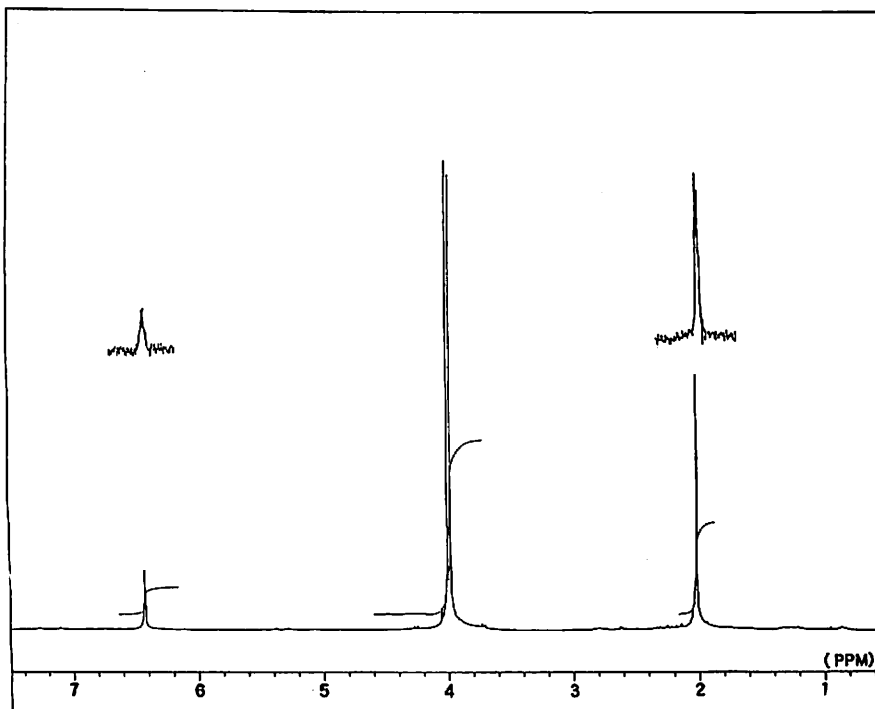


Fig. 5 - 2. <sup>1</sup>H-NMR Spectrum of Compd. (7)

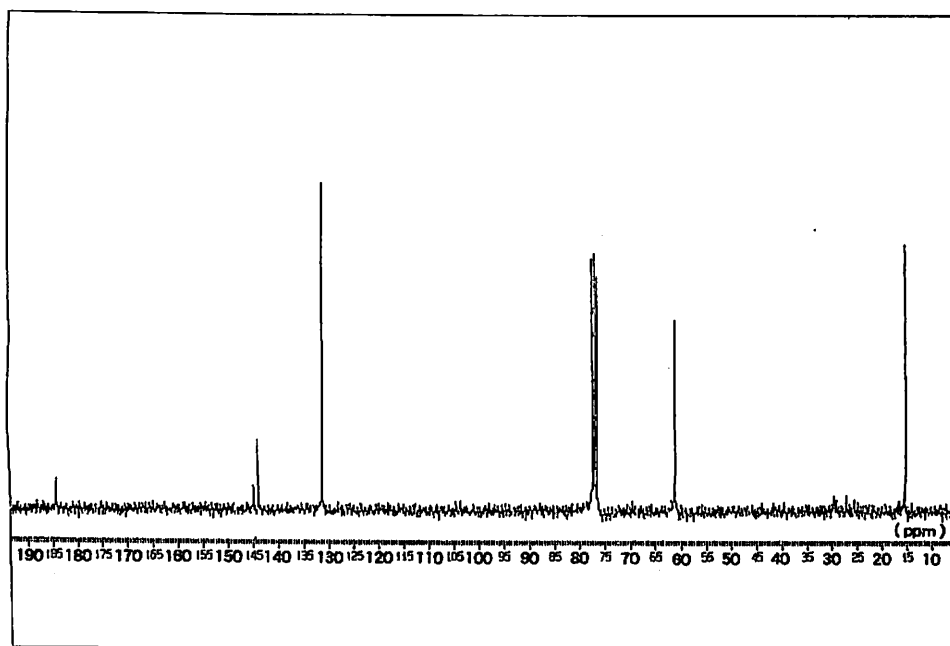
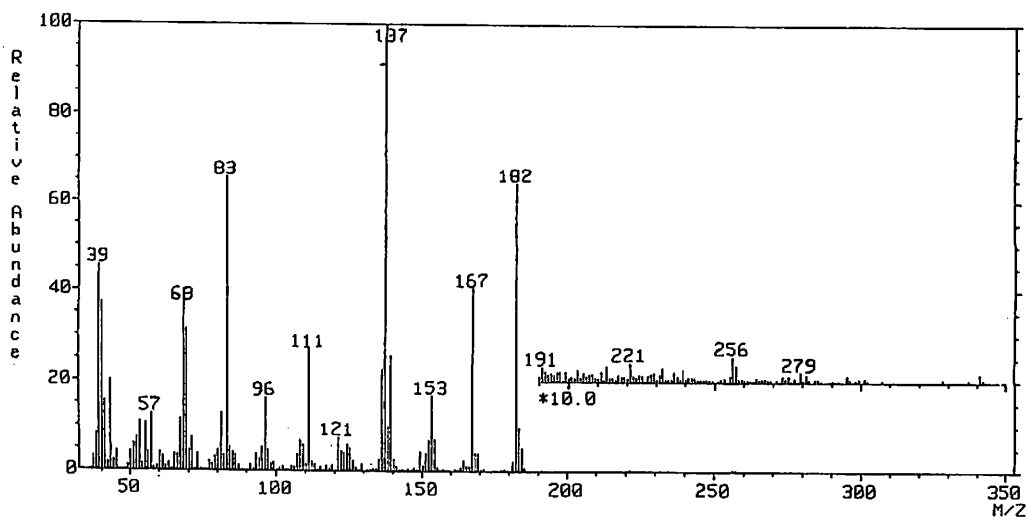
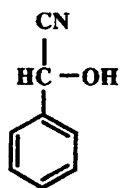
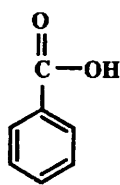
Fig. 5 - 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectrum of Compd. (7)

Fig. 5 - 4. MS Spectrum of Compd. (7)

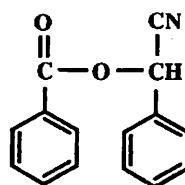
*Chamberlinius haulienensis* Wang



Compd. (1)

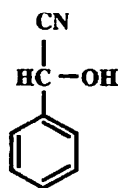


Compd. (2)

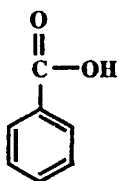


Compd. (3)

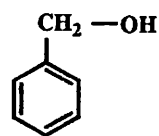
*Riukiaria pugionifera* Verhoeff



Compd. (1)

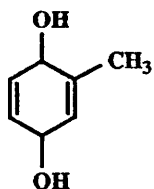


Compd. (2)

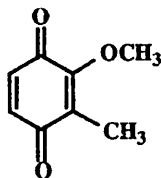


Compd. (4)

*Prospirbolus joannise* Attens

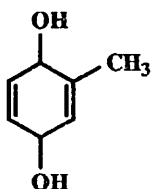


Compd. (5)

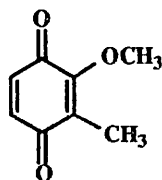


Compd. (6)

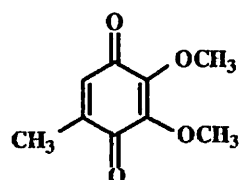
*Anaulaciulus okinawaenses* Shinohara



Compd. (5)



Compd. (6)



Compd. (7)

