

琉球大学学術リポジトリ

ミツバハマゴウ *Vitex trifolia*, L. の成分研究

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学理学部 公開日: 2010-01-07 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 比嘉, 松武, 与儀, 誠一, 外間, 宏三, Higa, Matsutake, Yogi, Seiichi, Hokama, Kozo メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/14627

ミツバハマゴウ *Vitex trifolia*, L. の成分研究

比嘉松武*・与儀誠一*・外間宏三*

Studies on the Constituents of *Vitex trifolia*, L.

Matsutake HIGA, Seiichi YOGI, Kozo HOKAMA

Abstract

The essential oil of the leaves of *Vitex trifolia*, L. contains α -pinene, β -pinene, phenol, 1,8-cineole and α -terpineol. Ether extract of the leaves contains aliphatic hydrocarbons. The fruits contain aliphatic hydrocarbons, dulcitol and vanillic acid.

1. 緒 言

ミツバハマゴウ *Vitex trifolia*, L. (クマツヅラ科) は山野や畑の近くに自生し、南日本からオーストラリア、熱帯アジアに広く分布している。葉は5 cmから10 cmの楕円形の単葉あるいは二つおよび三つに分かれた複葉であり、表面は緑色、裏面は灰白色で特有な匂いを有する。実は直径約5 mmの球形で緑色から褐色になる。

篠崎¹⁾は小笠原産ハマゴウ(*Vitex trifolia*, L. var. *ovata*, MAKINO)の葉の精油成分として、 α -pinene, camphene および terpinyl acetate の存在を報告している。

また、著者らの一²⁾はミツバハマゴウの葉の精油成分として、 α -pinene, β -pinene および limonene の存在を報告した。

今回我々は、ミツバハマゴウの葉の精油成分、葉のエーテル抽出成分および実のエーテルおよびエタノール抽出成分について、主にそのスペクトルデータからの検討を行い、数種の化合物を確認したので報告する。

2. 実 験

2-1 葉の精油

1979年5月に採取した葉10.4 kgを蒸留缶に入れて水蒸気蒸留を行った。留出液に食塩を加えてエーテルで抽出した。抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥したのちエーテルを留去して精油16.3 gを得た。

2-2 葉のエーテル抽出

1980年7月に採取した葉2.0 kgをエーテルに2ヶ月間浸漬したのち葉を汙別し、抽出液を分液ロートでエーテル層と水層に分けた。エーテル層を無水硫酸ナトリウムで脱水したのち濃縮して固形物を含む液状物質を得た。これを汙過し、得られた固形物をエタノールで洗浄したのち、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ベンゼン)により精製し、白色結晶L-I 6.2 g, mp 78-79.5 °C, を得た。元素分析値 C: 85.29%, H: 14.65%。C₃₇H₇₆ に対する計算値

* 琉球大学理学部化学科

C: 85.30%, H: 14.70%.

2-3 実のエーテルおよびエタノール抽出

1981年7月に採取した実3.7 kgを粉碎したのち乾燥し2ヶ月間エーテルに浸漬した。抽出液を濃縮してタール状物質を得た。これをベンゼンおよび水で抽出し、ベンゼン可溶部、水可溶部およびベンゼン・水不溶の固形物に分けた。

ベンゼン可溶部をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル，ヘキサン）により分離し、ヘキサン溶出部から白色結晶 **F-I**，mp 65-68 °C（アセトンから再結晶），を得た。

ベンゼン・水不溶の固形物をカラムクロマトグラフィー（Sephadex LH-20，95% エタノール）により分離し、白色結晶 **F-II**，mp 184.5-185.5 °C，を得た。

実のエーテル抽出後の残留物をさらに2ヶ月間エタノールに浸漬したのち、抽出液を減圧濃縮してタール状物質を得た。これをベンゼンおよび水で抽出し、ベンゼン可溶部、水可溶部およびベンゼン・水不溶の固形物に分けた。

ベンゼン可溶部をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル，ベンゼン-クロロホルム）により分離し、ベンゼン溶出部から融点78-79 °Cの白色結晶および融点73-77 °Cの白色結晶を得たがいずれも微量のため充分な精製ができなかった。クロロホルム溶出部から黄色結晶 **F-III**，mp 171.5-173 °C（水から再結晶），を得た。元素分析値 C: 57.24%，H: 5.25%。
C₈H₈O₄に対する計算値 C: 57.14%，H: 4.80%。

3. 結果と考察

3-1 葉の精油成分

精油のGC-MS分析の結果を Fig. 1 に示した。各ピークについて保持時間，MSスペクトルおよびGC分取後測定したIRスペクトルを検討し標品と比較した結果，ピーク1，2，3，4および5はそれぞれ α -pinene， β -pinene，phenol，1,8-cineol および α -terpineol で

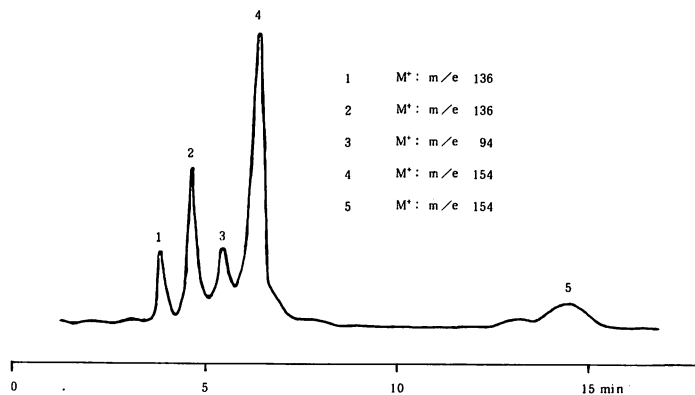


Fig.1 GC-MS analysis of the essential oil.
column: SE-30 column temp.: 120 °C carrier gas: He (17 ml/min)

あることが確認された。

今回，ピーク3の成分は1,8-cineolであることが確認されたが，これは著者らの一人²⁾が，標品との保持時間の比較からlimoneneと推定した成分である。

また，篠崎ら¹⁾が小笠原産ハマゴウの精油成分として報告しているcampheneおよびterpinyl

acetate はミツバハマゴウの精油には存在しないことが確認された。

3-2 葉の抽出成分

L-I のIR スペクトル (Fig. 2) は典型的な脂肪族飽和炭化水素の吸収を示し, NMR スペクトルも 1.3 ppm に singlet の吸収を示すのみでありこれを支持している。また MS スペクトル (Fig. 3) も脂肪族飽和炭化水素のフラグメントパターンを示し, m/e 520 は heptatriacontane の分子イオンピークに相当する。しかし **L-I** が単一の物質だとすれば, m/e 492, 464 および 436 の強いフラグメントイオンが説明できない。GC-MS分析を行った結果

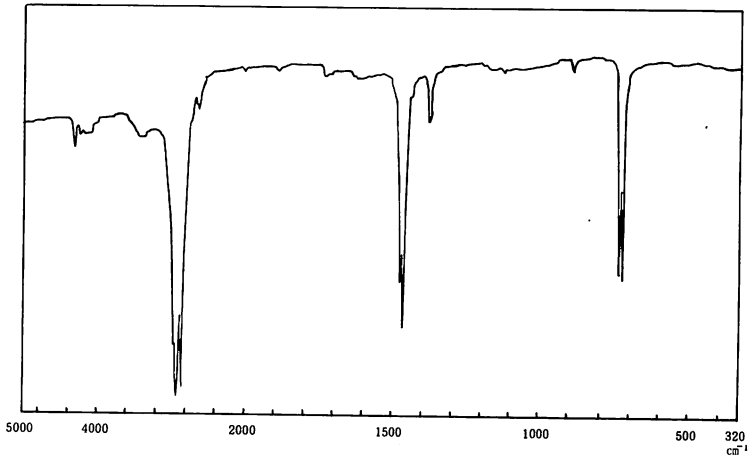


Fig. 2 IR spectrum of **L-I**.

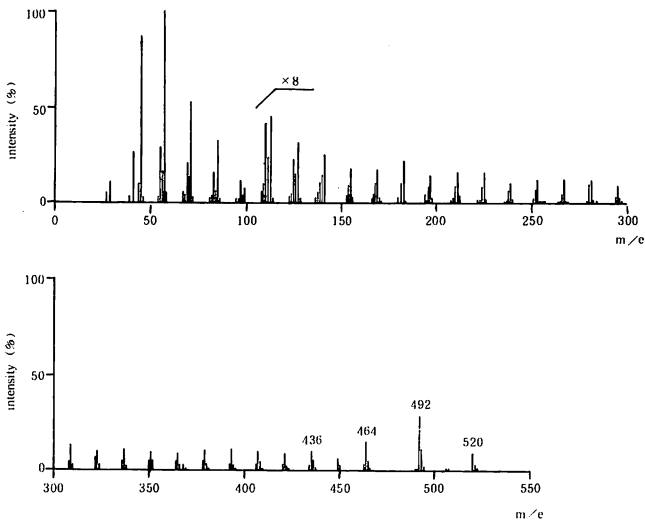


Fig. 3 MS spectrum of **L-I**.

(Fig. 4), L-I は hentriacontane $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{29}\text{CH}_3$, tritriacontane $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{31}\text{CH}_3$, pentatriacontane $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{33}\text{CH}_3$ および heptatriacontane $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{35}\text{CH}_3$ の混合物であることが確認された。

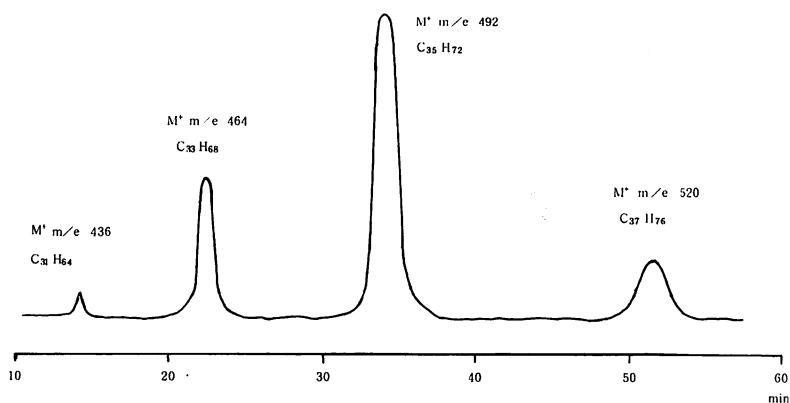


Fig. 4 GC-MS analysis of L-I, column: SE-30 column temp.: 300 °C
carrier gas: He (16 ml/min)

3-3 実の抽出成分

F-I の IR スペクトルは脂肪族飽和炭化水素の吸収を示している。GC-MS 分析を行った結果、F-I は葉から得られた L-I と同じ組成であることが確認された。

F-II は IR スペクトルから多価アルコールであることが推定され、融点および IR スペクトルを標品の dulcitol と比較した結果一致した。

F-III の IR スペクトルを Fig. 5 に示した。3300 cm^{-1} から 2500 cm^{-1} にかけての $\nu_{\text{O-H}}$ による幅広い吸収および 1670 cm^{-1} の $\nu_{\text{C=O}}$ による強い吸収はカルボキシル基の存在を示している。また 3525 cm^{-1} の鋭い吸収は弱い分子内水素結合をしている水酸基の存在を示している。MS スペクト

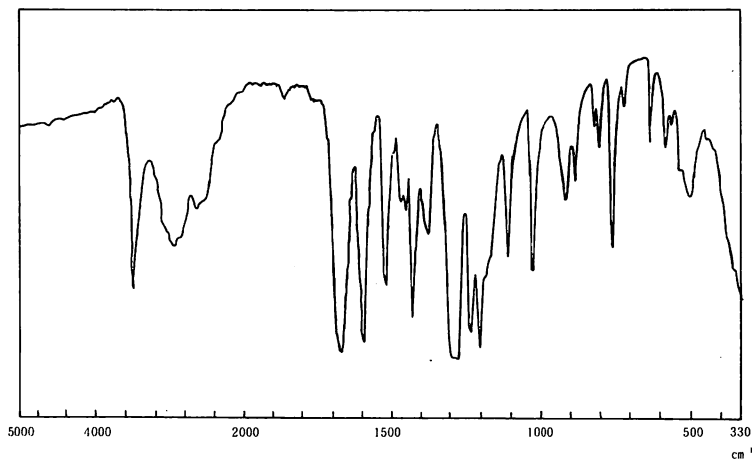


Fig. 5 IR spectrum of F-III.

ル (Fig. 6) における m/e 151 ($M^+ - 17$) および m/e 123 ($M^+ - 45$) のフラグメントイオンはカルボキシル基の存在を示している。NMR スペクトル (Fig. 7) は 6.7 ppm から 7.6 ppm にかけて芳香族プロトンによる吸収を示し、また 3.8 ppm にメトキシル基による鋭い singlet の吸収を示す。

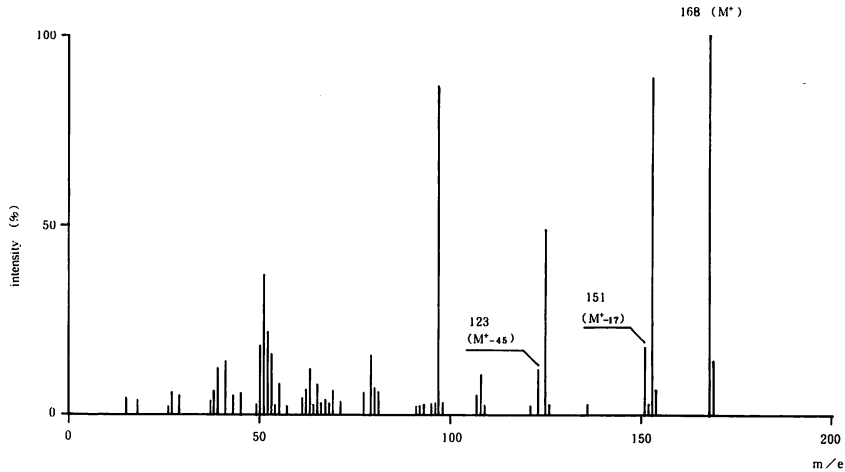


Fig. 6 MS spectrum of F-III.

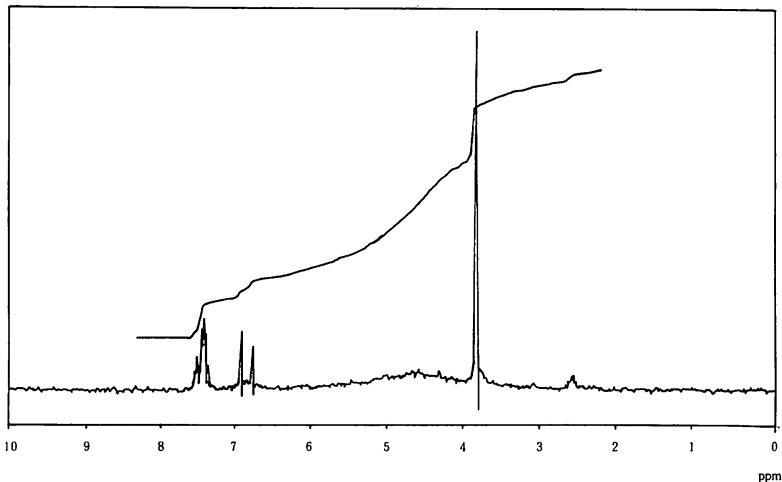


Fig. 7 NMR spectrum of F-III, solvent : DMSO - d_6

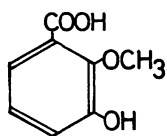
以上のスペクトルデータから F-III はベンゼン環にカルボキシル基、メトキシル基 および水酸基が置換した構造であることが推定される。さらに次に挙げる二つのスペクトルデータによる制約から F-III は構造式(a), (b)および(c)のうちいずれかである。

1) MSスペクトルにおいて、 $M^+ - 18$ のフラグメントイオンが観察されないので、カルボキシル基と水酸基は隣接していない。

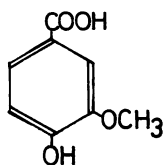
2) IRスペクトルで確認された分子内水素結合が生ずるためには、水酸基とメトキシル基は

隣接していなければならない。

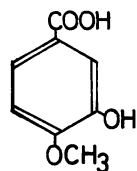
(b)の vanillic acid と F-Ⅲ の各スペクトルを比較した結果一致したので、F-Ⅲは vanillic acid であることが確認された。



(a)



(b)



(c)

文 献

- 1) E. Shinozaki, *J. Ind. Chem. Soc. Japan*, **24**, 191 (1921)
- 2) 外間宏三, 琉大文理学部紀要, **7**, 31 (1964)