

琉球大学学術リポジトリ

ひらみれもんの葉の精油成分について（第2報）

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学文理学部 公開日: 2012-02-08 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 外間, 宏三, Hokama, Kozo メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/23047

ひらみれもんの葉の精油成分について (第2報)

外 間 宏 三

On the Essential Oil in the Leaves of *Citrus depressa* Hayata

Kozo HOKAMA

Summary

The leaves of *Citrus depressa* Hayata (so called Hirami-Lemon or Shiikwasha, 70 kg) collected at the central and the southern parts of Okinawa, were steam distilled, and the essential oil was obtained. The essential oil was then successively washed with 3% sodium hydroxide, and water, which was evaporated off after drying over sodium sulfate, yielding a neutral material (about 290 g). The neutral essential oil, 30 g, was chromatographed on an alumina column, and the substance eluted by petroleum ether was distilled and separated 5 fractions. The main components of Fr. 1 and Fr. 2 were known to be α -pinene and β -pinene, respectively, by the gas chromatography. Fr. 3 and Fr. 4 shown two main peaks in the gas chromatography could not be separated by the gas chromatography. But they must be hydrocarbon of monoterpenoids in view of infrared spectrum, boiling point, and elementary analysis.

Found: C, 88.94; H, 10.83. Calcd. for $C_{10}H_{14}$: C, 89.55; H, 10.45% or for $C_{10}H_{16}$: C, 88.24; H, 11.76%. A small peak of Fr. 3 was identified as limonene. Fr. 5 and Residue were separated pure by the gas chromatography and identified as thymol methyl ether. Its infrared and ultraviolet spectrum were identical with that of the pure thymol methyl ether, and besides, it was ascertained by the NMR spectrum.

Found: C, 79.93; H, 9.65. Calcd. for $C_{11}H_{16}O$: C, 80.45; H, 9.76%

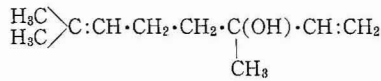
The fraction eluted by ethyl ether on alumina column was identified as linalool.

1 結 言

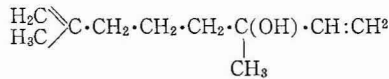
前報¹⁾で、述べたように沖縄地方に産するひらみれもんの葉の精油成分については全く研究がおこなわれていない。そこで、前報では、ひらみれもんの葉の精油の精密蒸留、各留分のガスクロマトグラフィーおよび IR スペクトルの結果より、 α -pinene, β -pinene, limonene, linalool などの存在を報告したが、今回さらに詳細な検索をする目的で、多量の試料を用いて成分の検索をおこない、一、二の興味ある知見を得たので報告する。

すなわち、あらたに採取したひらみれもんの葉の精油をまず、カラムクロマトグラフ (Al_2O_3) によって、石油エーテル溶出部、エチルエーテル溶出部、エチルアルコール溶出部に分けた。石油エーテル溶出部は、さらに、精密分留、分取ガスクロマトグラフなどによって、検索し、沸点 $52\sim 54^\circ C/9mmHg$ の留分から、p-cymene か r-terpinene と思われるモノテルペン炭化水素をえたが、構造は決定するに至っていない。

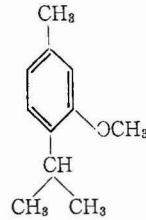
しかし、高沸点の $81.5 \sim 82^\circ \text{C}/9\text{mmHg}$ の留分の屈折率は $n_D^{25} 1.5097$ で非常に大きい値を示し、興味をおぼえた。それゆえ、この留分の88.1%をしめる主成分をガスクロマトグラフで分取し、元素分析、紫外、赤外吸収スペクトルさらに、NMRなどの測定解析によって、この主成分が thymol methyl ether であることが、ほぼ、確定となった。そこで、thymol methyl ether の純品を合成し、比較同定することによって、高沸点留分および蒸留残渣の主成分は thymol methyl ether であることを確認した。また、エチルエーテル溶出部からは、ガスクロマトグラフによって分取した主成分は linalool であることを確かめることができた。



or



Linalool



Thymol methyl ether

前報では、thymol methyl ether について報告するところがなかったが、その後、前報で得た精油の精密分留の残渣分を精査した結果、thymol methyl ether が含まれていることがわかった。

2 実験および結果

2-1 試料

前報で用いたひらみれもんの葉の精油は少量のため、あらたに、労力と日時を費して採集した葉より、以下の方法で調製した精油を本報の研究試料とした。

2-1-1 ひらみれもんの葉の採集

1963年10月以降1964年10月にわたり、主として沖縄中南部で採集したひらみれもんの葉約70Kgを原料とした。

2-1-2 葉の精油の採取

葉70Kgから、前報¹⁾と同一の方法にしたがって、採取、精製し原料精油とした。(収率0.42%)

2-1-3 原料精油のカラムクロマトグラフ

前報では、原料精油をそのまま、精密分留に付したが、今回は活性アルミナを吸着剤として、カラムクロマトグラフにより、石油エーテル溶出部(A)、エチルエーテル溶出部(B)、エチルアルコール溶出部(C)に分けて、各部について、精密な検索をおこなった。

すなわち、精油30.0gを石油エーテルに溶解して、活性アルミナ200gを充填した塔で、カラ

ムクロマトグラフにかけ、石油エーテル 4*l* で展開し、石油エーテル溶出部 (A) 20.4 g をえた。石油エーテル展開後、さらに、エチルエーテル 6*l* で展開し、エチルエーテル溶出部 (B) 2.9 g をえた。さらに、エチルエーテル展開後、エチルアルコールで溶出した。

2-2 精密分留による分離

石油エーテル溶出部 (A) 20.4 g を精密蒸留し、Table 1 の結果をえた。なお、(B) および (C) については少量のため、精密蒸留はおこなわなかった。

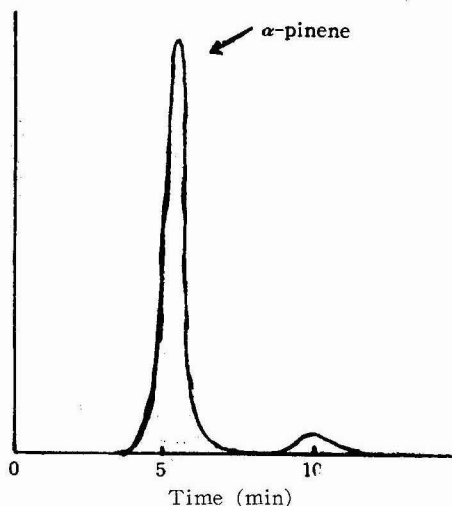
Table 1 Data of the fractional distillation

Eraction No.	b, p; °C/mmHg	yield, g	yield, %	n_D^{25}
1	56~60/33	0.399	1.96	
2	63~69/28	0.464	2.28	1.4825
3	52~54/ 9	11.233	55.06	1.4865
4	58~76/ 9	1.731	8.48	1.4850
5	81.5~82/ 9	1.198	5.87	1.5097
Residue		1.478	7.25	
Total		16.503	80.90	

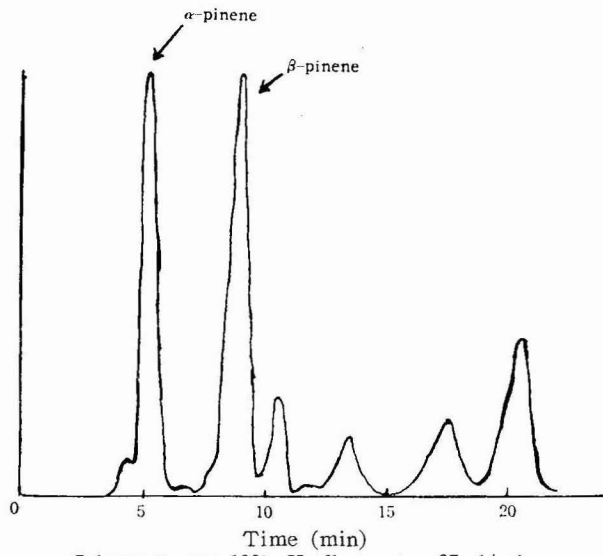
2-3 ガスクロマトグラフ

カラムクロマトグラフで分離した石油エーテル溶出部 (A) を精密分留してえた各留分、エチルエーテル溶出部 (B) およびエタノール溶出部 (C) を固定相として PEG 6000 を使用し、カラム温度 150°C で、ガスクロマトグラフをおこなった。

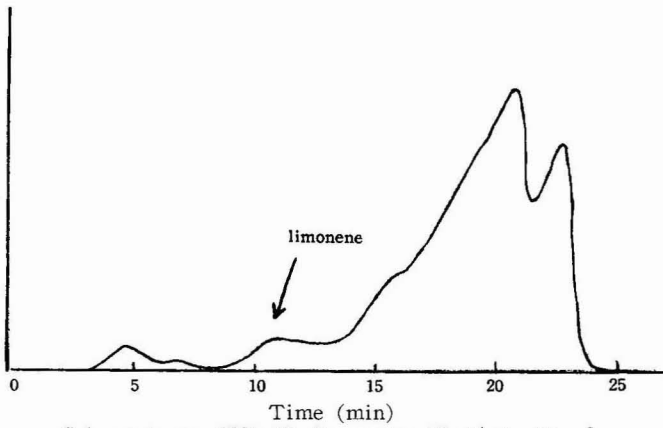
2-3-1 A の精留々分のガスクロマトグラフ



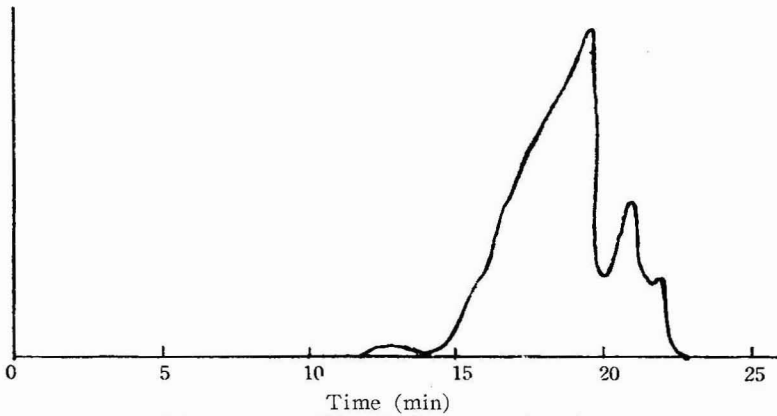
Column temp: 100°; H₂ flow rate: 85ml/min
Fig. 1 Gas chromatogram of Fr. 1



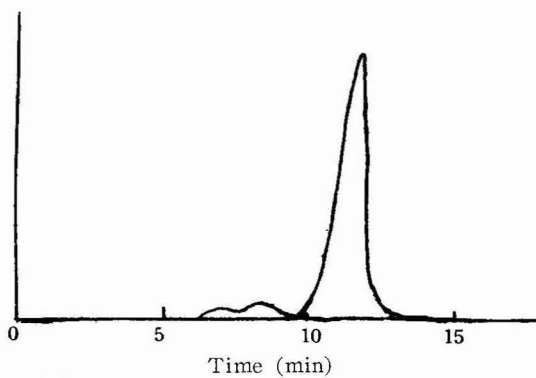
Column temp: 100°; H₂ flow rate: 85ml/min
Fig. 2 Gas chromatogram of Fr. 2



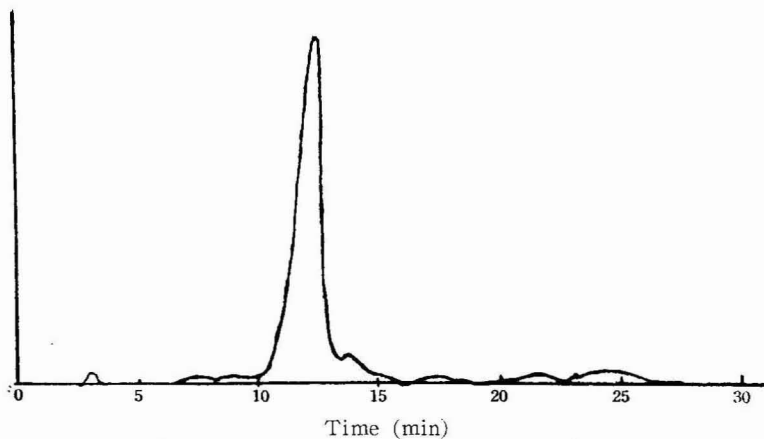
Column temp: 100°; H₂ flow rate: 85ml/min Fig. 3
Gas chromatogram of Fr. 3



Column temp: 100°; H₂ flow rate: 85ml/min
Fig. 4 Gas chromatogram of Fr. 4

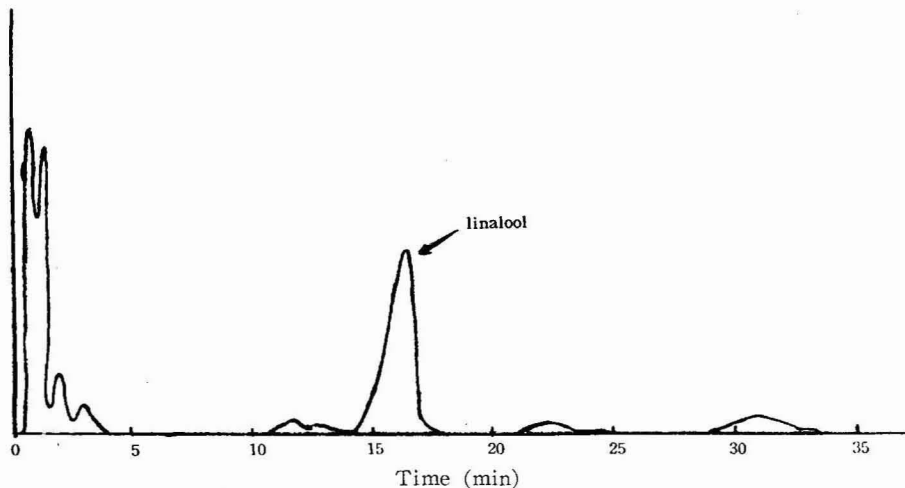


Column temp: 150°; H₂ flow rate: 85ml/min
Fig. 5 Gas chromatogram of Fr. 5



Column temp: 150°; H₂ flow rate: 85ml/min
Fig. 6 Gas chromatogram of residue

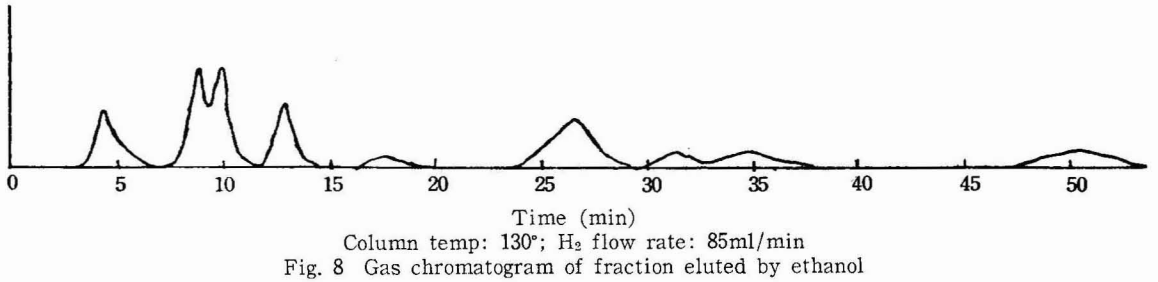
2-3-2 B のガスクロマトグラフ



Column temp: 150°; H₂ flow rate: 85 ml/min
Fig. 7 Gas chromatogram of fraction eluted by ethylether

主成分のピークⅦの成分は linolool であった。

2-3-3 C のガスクロマトグラフ



成分が多岐にわたり、今回は十分な研究がなされなかったので、その精査については、後日に期したい。

2-4 A の精留々分の成分について

2-4-1 Fr. 1 および Fr. 2

Fr. 1 には α -pinene および β -pinene が含まれ、主成分の α -pinene の含量は96.3%である。Fr. 2 の主成分は β -pinene であり、36.5%含まれている。また、 α -pinene も 25.0%含まれている。

2-4-2 Fr. 3 および Fr. 4

ひらみれもん精油の主成分は、精密分留結果およびガスクロマトグラフの結果より、精油に30~50%も含まれているこの Fr. 3 および Fr. 4 の巾広いピークの部分である。この巾広いピークの部分を、固定相として、PEG 6000 および silicone grease を用いて、ガスクロマトグラフで分取し、元素分析をおこなった結果はつぎのとおりである。

PEG 6000 を使用した場合：

Fr. 3 2.45 g から 0.784 g ($n_D^{26.5}$ 1.4908) を分取した。

元 素 分 析 実験値 C, 88.94%; H, 10.83%

silicone grease を用いた場合：

3 個のピークが認められた。(カラム温度 100°C,

Retention Time: I (17.9分), II (26.8分), III (30.7分))

Fr. 3 1.2 g から II を 0.0986 g 分取した。

元 素 分 析 実験値 C, 88.7%; H, 10.91%

C₁₀H₁₄ としての計算値 C, 89.55%; H, 10.45%

C₁₀H₁₆ としての計算値 C, 88.24%; H, 11.76%

なお固定相として PEG 6000 を使用して、分取した成分の赤外吸収スペクトルは Fig 9 の通りで、silicone grease を用いた場合も、殆んど、同一のスペクトルがえられた。

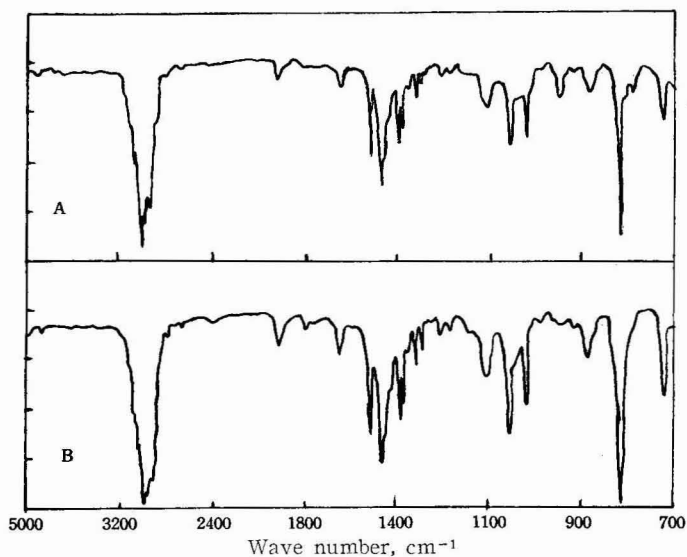


Fig. 9 IR spectra of monoterpene, $C_{10}H_{14}$ separated by gas chromatograph from Fr. 3 on PEG 6000 column (A) and silicone grease column (B)

すなわち, ν_{OH} , $\nu_{C=O}$ などの吸収帯は認められないことから, モノラルペン炭化水素に間違いなく, ガスクロマトグラフの相対保持値より, 恐らく *p*-cymene か γ -terpinene ではないかと思われるが, その構造は決定するに至っていない. そのほかに, Fr. 3 には約 6% 程度の limonene が含まれていることが, ガスクロマトグラフで確認された.

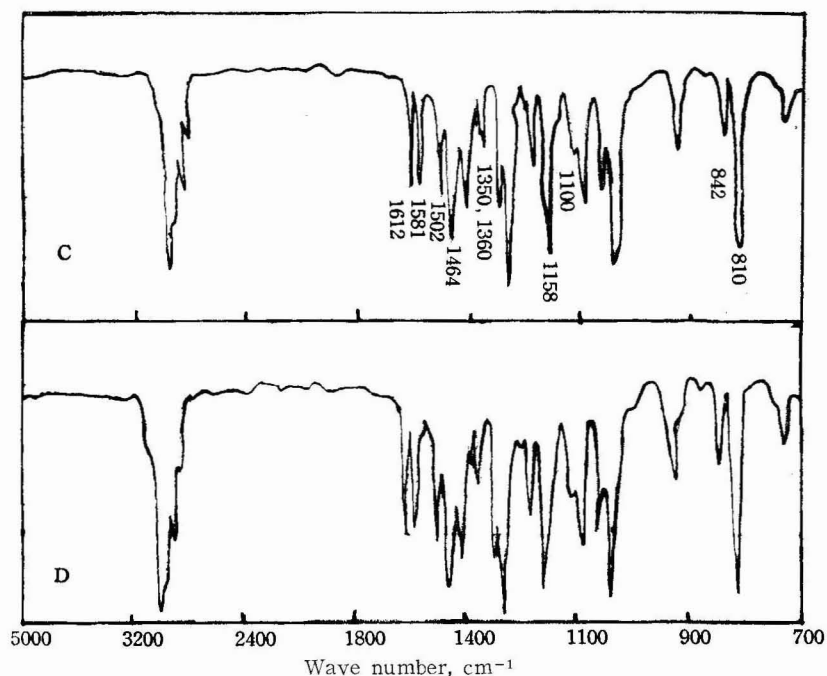


Fig. 10 Comparison of IR spectra of main component of Fr. 5 (C) and standard thymol methyl ether (D)

2-4-3 Fr. 5 および残渣

固定相として、PEG 6000 を使用し、カラム温度 150° の条件で、Fr. 5 の大きいピークの部分をガスクロマトグラフで分取した。このものは、元素分析値、屈折率、NMR、IR、UV 等の結果より、thymol methyl ether であると考えられたので、thymol methyl ether を別途合成した。分取した sample と別途合成した標品の IR スペクトルと UV スペクトルは図に示すように完全に一致し、本物算は thymol methyl ether であることを確認した。

残渣もそのガスクロマトグラフより、その主成分のピークは、Fr. 5 のそれと一致し、したがって、残渣の主成分も殆んど thymol methyl ether であることがわかった。精油中の thymol methyl ether の含量は約 8% である。

元 素 分 析

実験値 C, 79.93%; H, 9.56%

$C_{11}H_{16}O$ としての計算値 C, 80.49%; H, 9.76%

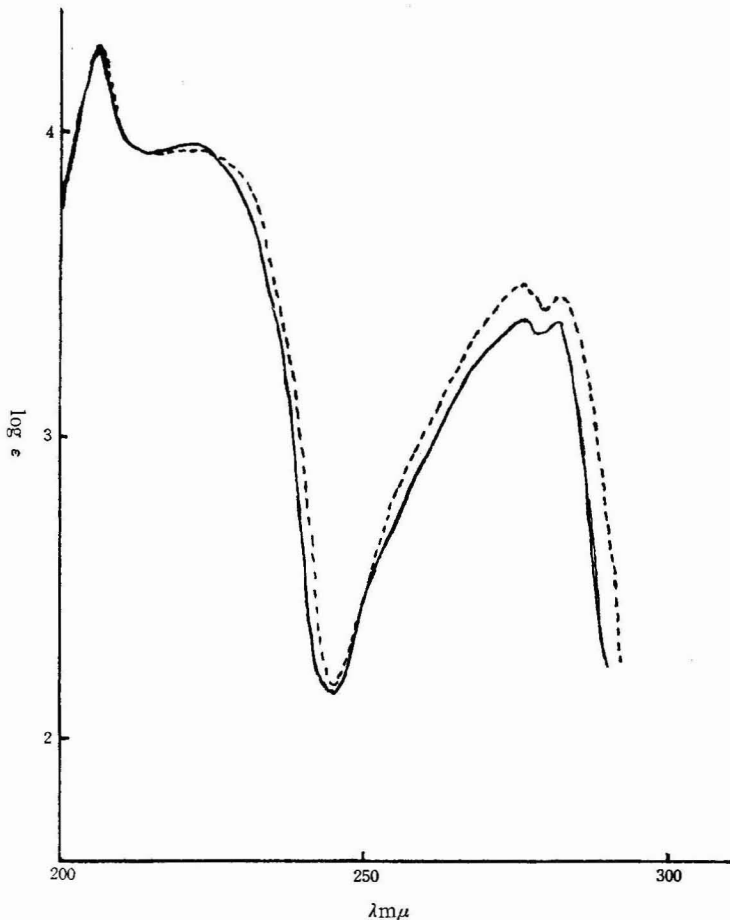
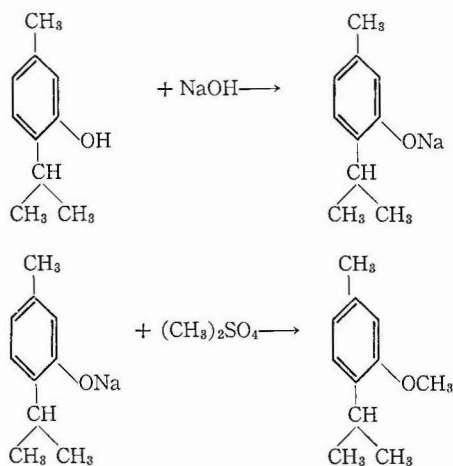


Fig. 11 UV spectra of standard thymol methyl ether and main component of Fr. 5 (dotted line)

2-4-4 thymol methyl ether の合成²⁾



文献²⁾にしたがって、市販の thymol 10 g を 10% 苛性ソーダ溶液 54 cc に溶解せしめ、dimethyl sulfate 12.5 g を氷冷下に徐々に滴下する。反応終了後、生成物を水層と分離し、生成物は 10% 苛性ソーダ溶液で洗浄後、水洗する。水層はエーテルにて抽出し、エーテル抽出液は同様に処理する。生成物とエーテル抽出液とを合し、硫酸ナトリウムで一昼夜放置し、乾燥する。濾過し、濾液のエーテルを留去後、蒸留をおこない、沸点 74°C/4mm の thymol methyl ether 5.5 g ($n_D^{26.5}$ 1.5063) を収率 50.5% でえた。

3 考 察

3-1 thymol methyl ether の確認

2-4-3 に述べたように、Fr. 5 をガスクロマトグラフで分取した留分の屈折率が大きいことから、そのものが aromatic であることが予測され、元素分析の結果、試験式 $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ を有するこ

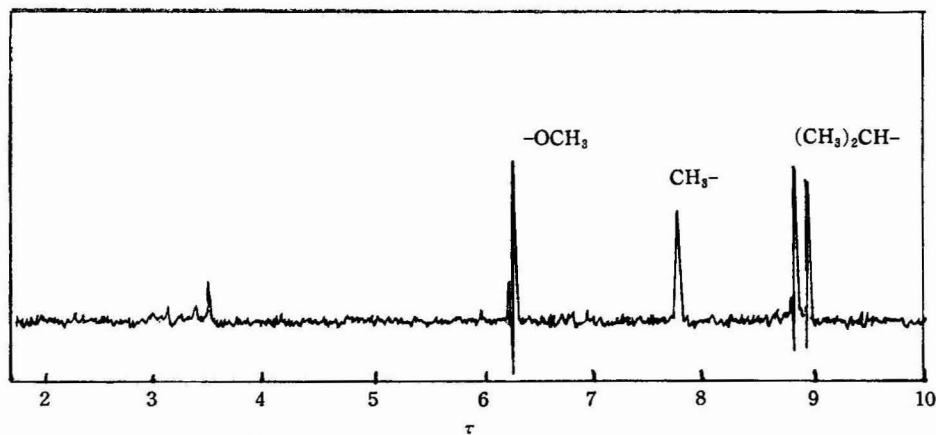


Fig. 12 NMR spectrum of main component of Fr. 5 (CCl₄ solution 10%)

とがわかった。また、IR吸収スペクトルは Fig. 10のとおりで、 1600cm^{-1} 、 1500cm^{-1} 、 1480cm^{-1} に吸収があり、 842cm^{-1} および 810cm^{-1} にベンゼン核の δCH （面外変角振動）の吸収が認められ、ベンゼン核の存在が予知された。また、 1158cm^{-1} 、 1110cm^{-1} に芳香核に結合した OCH_3 の特性吸収、 1350cm^{-1} と 1360cm^{-1} に isopropyl 基の特性吸収が見られる。

さらに、核磁気共鳴吸収スペクトルを測定すると、Fig. 12のとおりで、 CH_3 、 OCH_3 、isopropyl 基の存在が確実となり、この成分は thymol の methyl ether であると考えられたので、前述の方法で合成した thymol methyl ether の標品と Fig. 10~11のように IR、UV を比較したところ、完全に一致し同定することができた。また、Fr. 5 および蒸留残渣のガスクロマトグラフは Fig. 5 および Fig. 6 のとおりで、主成分の保持時間が一致し、蒸留残渣の主成分もやはり thymol methyl ether であることがわかった。

3-2 linalool の確認

エチルエーテル溶出部 (B) のガスクロマトグラフは Fig. 7 のとおりで、前報¹⁾からも主成分のピークは linalool と予想された。そこで、標品の linalool を注入して測定した結果、保持時間が完全に一致し、linalool であることが確認できた。

4 結 語

ひらみれもんの葉の精油中には、主なる成分として α -pinene、 β -pinene、limonene、linalool、thymol methyl ether および p-cymene か γ -terpinene と思われる炭化水素が含まれていることがわかった。thymol methyl ether は約8%含まれ、また p-cymene か γ -terpinene とと思われる炭化水素は30%以上も含まれていて、ひらみれもんの葉の精油の主成分であるが、今回はその構造について精査できなかったので、今後、引続き研究を続けて行きたいと思う。

終りに、本研究は、九州大学生産科学研究所柘植研究室において、柘植乙彦教授の御指導と御好意のもとになされたものであり、ここに同教授に厚く御礼を申し上げます。また、本研究をなすにあたり、いろいろの御援助と御協力をいただいた助手西原洋子嬢に深く謝意を表します。

文 献

- 1) 琉球大学文理学部紀要（理学篇），7，44
- 2) Beilstein, Handbuch der Org. Chem, 6, 536