ユキノシタの成分 (第1報)

水蒸気揮発性成分について

亀岡 弘・宮沢三雄・安藤靖子・小田敏枝

近畿大学理工学部応用化学教室 (東大阪市小若江 321)

The Constitution of *Saxifraga stolonifera* Meerb. I.

On the Volatile Oil from Steam Distillation

Hiromu KAMEOKA, Mitsuo MIYAZAWA, Yasuko ANDOU and Toshie ODA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kinki University

(Kowakae, Higashiosaka-shi, Osaka)

The authors have studied to elucidate the constituents of the volatile oil *Saxifraga stolonifera* Meerb.

The volatile oil was treated with 2*N*-sodium carbonate, then with 2*N*-sodium hydroxide solution, and was separated into the three parts; neutral, sodium carbonatesoluble, and sodium hydroxide soluble part.

Each part was investigated by means of column chromatography, gas chromatography, infrared spectrum, mass spectrum, nuclearmagnetic resonance spectrum and chemical method.

As a result, forty eight kinds of compound were detected as the constituents of this volatile oil as follows leaf alcohol, α -pinene, camphene, 1,4-cineole, limonene, linalool, borneol, citronellol, linalyl acetate, geraniol, bornyl acetate, α -terpinyl acetate, geranyl acetate, dodecanal, β -elemen, α -cedrene, calamenene, n -C₁₇H₃₆, n -C₁₈H₃₈, n -C₁₉H₄₀, *iso*-C₂₀H₄₂, n -C₂₀H₄₂, *iso*-C₂₁H₄₄, n -C₂₁H₄₄, n -C₂₂H₄₆, *iso*-C₂₃H₄₈, n -C₂₃H₄₈, n -C₂₄H₅₀, n -C₂₅H₅₂, n -C₂₆H₅₄, n -C₂₇H₅₆, n -C₂₈H₅₈, n -C₃₀H₆₂, n -C₃₁H₆₄, n -C₃₂H₆₆, caprylic acid, capric acid, lauric acid, myristic acid, pentadecanoic acid, palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid, phenol *o*-cresol, *p*-cresol and *m*-cresol.

1 緒 言

著者らは漢方薬, 民間薬など漢生薬の水蒸気揮発性成分の研究を行っているが, すでにドクダミ¹⁾, イブキジャコウソウ²⁾について研究し, 報告した。今回はその一環としてユキノシタについて研究したので報告する。

ユキノシタ (*Saxifraga stolonifera* Meerb.) は山地の湿った岩土などに野生し観賞用として広く庭園に栽培される多年生草本で, 古くから生の葉をもんでその汁をかぶれどめ, 火傷, しもやけなどに民間薬として用いられている。

ユキノシタの成分の研究はかなり古くから行われているが, 風乾葉茎に対する分離成分として硝酸カリウム, 塩化カリウム, グルコース, ピロガロール系統タンニン^{3), 4)}が見いだされている程度で水蒸気揮発性成分については全く研究されていない。

そこで, 本研究はユキノシタを水蒸気蒸留し, 留出し

た油状物質を分離し検討した結果, 中性部から青葉アルコール, α -ピネン, カンフェン, 1,4-シネオール, リモネン, リナロール, ボルネオール, シトロネロール, 酢酸リナリル, ゲラニオール, 酢酸ボルニル, 酢酸 α -テルピニル, 酢酸ゲラニル, ドデカナール, β -エレメン, α -セドレン, カラメネンと C₁₇~C₃₂ の高級脂肪族炭化水素を確認し, 炭酸ナトリウム可溶部からカプリル酸, カプリン酸, ラウリン酸, ミリスチン酸, ペンタデカン酸, パルミチン酸, ステアリン酸, オレイン酸, リノール酸の存在を明らかにした。また水酸化ナトリウム可溶部からはフェノール, *o*-クレゾール, *p*-クレゾール, *m*-クレゾールの存在を明らかにした。

2 実 験

2.1 ユキノシタの水蒸気揮発性油

昭和 46 年 4 月から 5 月にかけて, 静岡県周智郡森町に群生するものを採集し, 根と葉茎を分離しその葉茎を

生のまま細断したもの 32.5 kg を水蒸気蒸留し、留出液をエーテル抽出して水蒸気揮発性油 6.5 g (0.02%収率)を得た。

得られた水蒸気揮発性油の定数は下記のものである。
 n_D^{20} 1.4950, d_4^{20} 0.8791, $[\alpha]_D^{20} +3.60^\circ$, A.V. 1.39, S.V. 27.2。

2.2 化学的処理

この水蒸気揮発性油 11.0 g を 2 N-炭酸ナトリウム水溶液 50 ml ずつで 3 回振とうし、つづいて 2 N-水酸化ナトリウム水溶液で 50 ml ずつ化学的処理を行い、炭酸ナトリウム可溶部 0.6 g, 水酸化ナトリウム可溶部 0.3 g および中性部 9.7 g に分離した。

2.3 中性部のカラムクロマトグラフィー

中性油 5.0 g を内径 23 mm のガラス管に吸着体として、活性アルミナ (300 mesh) を高さ 30 cm まで充て込んだカラムを用いて展開した。

展開剤としては *n*-ヘキサン 200 ml, ベンゼン 90 ml, エチルエーテル 90 ml, 酢酸エチル 90 ml, メチルアルコール 90 ml の順に溶出を行った。*n*-ヘキサン溶出部は 10 ml ずつ 20 本に分け、他は 9 ml ずつ 10 本に分けた。そしてアスピレータ減圧下、窒素気流中で溶剤を留去し、残留物について検討した。

2.4 炭酸ナトリウム可溶部のジアゾメタンによるメチルエステル化

常法により⁹⁾炭酸ナトリウム可溶部 0.6 g を 50 ml エーテルに溶かした溶液に *p*-トルエンスルホニル-N-メチル-N-ニトロソアミド 2.3 g のエーテル 15 ml 溶液からつくったジアゾメタンを導入しメチルエステルとした。

2.5 機器分析

ガスクロマトグラフ分析には柳本 G-8 型を、分取ガスクロマトグラフィーの目的には柳本 GCG-3 型を使用した。用いたカラムはそれぞれ SE-30 30% (2.5 mm × 2.25 m) および、PEG-20 M 30%を、また、SE-30 30% (4 mm × 3 m) である。

測定温度は 50~300°C でキャリアガスはヘリウムを用いた。

赤外線吸収スペクトルの測定は柳本 ISG-25 型、食塩セル, KRS セルを用いた。

核磁気共鳴スペクトルの測定には日立 R-20 型 (60 MHz) を使用し、溶媒には通常 $CDCl_3$ を用い、TMS を内部標準とした。

質量スペクトルは島津 LKB-9000 型 GC-MS を用いた。測定条件はイオン化電圧 15, 70 eV, イオン源温度 200°C である。

2.6 標準試料

青葉アルコール, α -ピネン, フェノール, カンフェン, *o*-クレゾール, 1,4-シネオール, *p*-クレゾール, リナロ

ール, ボルネオール, *m*-クレゾール, シトロネロール, ゲラニオール, ドデカナールの標準試料については市販されているものを精留あるいは再結晶を行い標準試料とした。

酢酸リナリル⁶⁾ はリナロールを, 酢酸ボルニル⁷⁾ はボルネオールを, 酢酸 α -テルピニル⁸⁾ は α -テルピネオールを, 酢酸ゲラニル⁹⁾ はゲラニオールをそれぞれ常法により無水酢酸でエステル化したものを用いた。 β -エレメン, カラメネン¹⁰⁾ はオレンジ油, ピメントベリー油からそれぞれ分留, 溶出クロマトグラフィーを行い, *n*-ヘキサン留分から得た油分を GLC 分取し, IR¹⁰⁾, MS¹¹⁾ で確認したものを標準試料とした。またリモネンについてはオレンジ油から得たものを標準試料として用いた。アルカン類 (C_{16} , C_{18}) は市販品をそのまま標準試料とした。

カプリル酸メチル, カプリン酸メチル, ラウリン酸メチル, ミリスチン酸メチル, ペンタデカン酸メチル, パルミチン酸メチル, ステアリン酸メチル, オレイン酸メチル, リノール酸メチルの標準試料は市販品の酸を常法⁹⁾によりメチルエステルとしたものを用いた。

3 結果と考察

3.1 中性部

2.2 の処理により得た中性部を GLC にかける Fig.-1 に示すピークを得た。

Fig.-1 GLC of the neutral part of the volatile oil from steam distillation.

YANACO G-8, SE-30 30% 2.25 m, C.T. 50~300°C (4°C/min), He gas 15 ml/min

中性部からは最低の 75 のピークが認められた。そこで GLC により標準試料との保持時間を比較し、また GLC 追加法を行って成分化合物の推定を行った。つぎに 2.3 に示した方法でカラムクロマトグラフィーを行い、溶出分離した留分を 2.5 に示した方法で GLC 分取し, IR, MS, NMR などの機器分析によって確認した。

3.1.1 *n*-ヘキサン溶出部

Fig.-1 に示した GLC のピーク No. 1, 3, 5, 6, 7, 18, 19, 20, 21, 22, 23 と 25~75 が検出され、それぞれ GLC の保持時間 (以下 *Rt.* と略記する), IR がともに標準

試料と一致し, No. 3: α -ピネン, No. 5: カンフェン, No. 6: 1,4-シネオール, No. 7: リモネンであることを確認した。

ピーク No. 19 については

元素分析値 C 88.10%; H 11.89%

$C_{15}H_{24}$ としての計算値 C 88.17%; H 11.82%

IR は 3080 cm^{-1} ($=CH_2$), 890 cm^{-1} ($>C=CH_2$) の吸収がみられ, MS では m/e 204 (M^+ , 26.0%), m/e 189 (M^+-15 , 18.1%), m/e 68 (C_5H_8 , 85.0%), m/e 41 ($CH_2-\dot{C}H=CH_2$, 100.0%) が検出され, 元素分析値とよく一致する。このものを β -エレメンと推定し標準試料と同定の結果よく一致した。

ピーク No. 20 については

元素分析値 C 88.11%; H 11.86%

$C_{15}H_{24}$ としての計算値 C 88.17%; H 11.82%

IR は $3,020\text{ cm}^{-1}$ ($=CH-$) の吸収がみられ, MS では m/e 204 (M^+ , 48.0%), m/e 119 (C_9H_{11} , 100.0%), m/e 41 ($CH_2-\dot{C}H=CH_2$, 52.1%) のフラグメントを認め α -セドレンの IR⁽⁹⁾, MS⁽¹⁰⁾と一致した。

ピーク No. 23 については

元素分析値 C 89.48%; H 10.51%

$C_{15}H_{22}$ としての計算値 C 89.50%; H 10.50%

IR は $1,500\text{ cm}^{-1}$ (芳香核), 820 cm^{-1} (芳香核隣接 2H の吸収がみられる。このものをカメネンと推定し標準試料と同定の結果よく一致した。

ピーク No. 25 から 75 については全体を GLC 分取し, IR を測定すると $2850, 1450, 1380\text{ cm}^{-1}$ にメチル, メチレン基のみ吸収が認められ大部分がパラフィンであることを支持している。このものを直接 GC-MS を測定してみると, ほとんどが飽和鎖状炭化水素特有のフラグメンテーションを示した。その分子イオンとフラグメントからピーク No. 25: $n-C_{17}H_{36}$, No. 27: $n-C_{19}H_{38}$, No. 30: $n-C_{19}H_{40}$, No. 32: $iso-C_{20}H_{42}$, No. 33: $n-C_{20}H_{42}$, No. 37: $iso-C_{21}H_{44}$, No. 39: $n-C_{21}H_{44}$, No. 42: $n-C_{22}H_{46}$, No. 44: $iso-C_{23}H_{48}$, No. 46: $n-C_{23}H_{48}$, No. 49: $n-C_{24}H_{50}$, No. 52: $n-C_{25}H_{52}$, No. 56: $n-C_{26}H_{54}$, No. 59: $n-C_{27}H_{56}$, No. 62: $n-C_{28}H_{58}$, No. 67: $n-C_{30}H_{62}$, No. 69: $n-C_{31}H_{64}$, No. 75: $n-C_{32}H_{66}$ であることを確認した。特に C_{18} から C_{32} のものについては n - および iso - 型混合物であることを認めた。

3.1.2 ベンゼン溶出部

No. 25~75 の n -ヘキサンで完全に溶出されなかったものが検出された。これらとは別にこの区画からはピーク No. 17 が検出されその IR を測定すると 1720 cm^{-1} ($-CHO$) の吸収がみられ, 銀鏡反応が陽性であり, アルデヒドではないかと考えた。誘導体 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン mp 106° (ドデカナールの文献値 mp 106°)⁽¹²⁾ となり, 標準試料との同定の結果, ドデカ

ナールであることを確認した。

3.1.3 エチルエーテル溶出部

ピーク No. 12, 14, 15, 16 が検出され, 分取して IR, MS から酢酸リナリル, 酢酸ボルニル, 酢酸 α -テルピニル, 酢酸ゲラニルと推定し, 標準試料の R_t , IR と一致したことからピーク No. 12: 酢酸リナリル, No. 14: 酢酸ボルニル, No. 15: 酢酸 α -テルピニル, No. 16: 酢酸ゲラニルであることを認めた。

3.1.4 酢酸エチル溶出部

ピーク No. 9 が検出され, R_t , IR がリナロールの標準試料と一致した。

3.1.5 メチルアルコール溶出部

ピーク No. 2, 4, 8, 10, 11, 13 が検出され, ピーク No. 2: 青葉アルコール, No. 13: ゲラニオールである

Fig.-2 GLC of Na_2CO_3 soluble part (methyl ester). YANACO G-8, PEG-20 M 5% 2.25 m, C.T. 180°C , He gas 15 ml/min

Table-1 MS and NMR of methyl ester.

(MS)	M^+	CH_3	$CH_2=C$	
peak	(m/e)	$(CH_2)_nCO^+$	$(OH)OCH_3$	$\dot{C}_4H_7$
		(m/e)	(m/e)	(m/e)
d	158	127	74	
f	186	155	74	
h	214	183	74	
k	242	211	74	
m	256 (10.0%)	225 (8.5%)	74	
o	270	239	74	
q	298	269	74	
r	296	265	74	55
s	294 (18.0%)	263 (30.0%)	74 (79.5%)	55 (100.0%)

(NMR) peak

o	0.98 ppm (t) 3 H CH_3-CH_2-
	1.26 ppm (m) 26 H $-(CH_2)-$
	2.20 ppm (t) 2 H $-CH_2-C(=O)O-$
	3.58 ppm (s) 3 H $-O-CH_3$
s	0.98 ppm (t) 3 H CH_3-CH_2-
	1.33 ppm (m) 16 H $-(CH_2)-$
	1.75~2.30 ppm (m) 6 H $=CH-CH_2-CH_2-C(=O)O-$
	2.73 ppm (m) 2 H $=CH-CH_2-CH=$
	3.58 ppm (s) 3 H $-O-CH_3$
	5.25 ppm (m) 4 H $-CH=CH-$

ことを IR, *Rt.* が標準試料と一致したことから認めた。

3・2 炭酸ナトリウム可溶部

2・4 でエステル化したものを GLC にかける Fig.-2 に示すピークを得た。

炭酸ナトリウム可溶部からは最低 19 のピークが認められた。そこで GLC により標準試料との *Rt.* を比較し、また GLC 追加法を行って成分化合物を推定し、MS, NMR で測定した結果を Table-1 に示した。

これらのことからピーク d: カプリル酸メチル, ピーク f: カプリン酸メチル, ピーク h: ラウリン酸メチル, ピーク k: ミリスチン酸メチル, ピーク m: ペンタデカ

ン酸メチル, ピーク o: パルミチン酸メチル, ピーク q: ステアリン酸メチル, ピーク r: オレイン酸メチル, ピーク s: リノール酸メチルであることを確認した。

これらのことから相当する脂肪酸の存在を認めた。

3・3 水酸化ナトリウム可溶部

四つのピークが検出され、ピーク A については、IR 690, 750 cm^{-1} (隣接 5H), ピーク B は 750 cm^{-1} (隣接 4H), ピーク C は 810 cm^{-1} (隣接 2H), ピーク D は 770 cm^{-1} (隣接 3H) とそれぞれフェノール性水酸基の吸収がみられることから、フェノール、*o*-クレゾール、*p*-クレゾール、*m*-クレゾールと推定し、標準試料と同一した結果よく一致した。

Table-2 に示した中性部から 35 成分、炭酸ナトリウム可溶部 9 成分、そして水酸化ナトリウム可溶部から 4 成分の化合物を確認することができた。

中性部は水蒸気揮発性油の 91.5% を占めその約 94.6 % は高級脂肪酸炭化水素であり、その残り約 5.0% はテルペン化合物であった。

これらの成分はすべて既知の化合物であるが、ユキノシタの成分としてはいずれも最初の検索物質であり、今後、溶剤抽出ならびに温水抽出などによる成分研究を進めれば、薬効成分に関する物質が解明できるものと期待される。

1971 年 11 月、第 15 回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会 (一部) 講演。

(昭和 48 年 12 月 13 日受理)

文 献

- 1) 亀岡ら, 日化, 1157 (1972)
- 2) 亀岡ら, 日化, 775 (1973)
- 3) 松原, 岐阜農林専, 52, 78 (1944)
- 4) 松原, 岐阜高農, 50, 85 (1943)
- 5) "Org. Syn". Coll. Vol. 4, 250
- 6) 奥田, "香料化学総覧 II" p. 1295 (1968), 広川書店
- 7) 奥田, 文献 6) の p. 1300
- 8) 奥田, 文献 6) の p. 1297
- 9) 奥田, 文献 6) の p. 1295
- 10) J.A. Wenninger, R.L. Yates, M. Dolinsky, *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, 50, 1313 (1967)
- 11) M.G. Moshonas, E.D. Lund, *Flavour Ind.*, 1, 375 (1970)
- 12) "化学大辞典", 9, p. 503, 共立出版

Table-2 Constituents of the volatile oil from steam distillation.

(Neutral part) 9.7 g	(%)	(Na_2CO_3 soluble part) 0.6 g	(%)
1. Unknown	Tr.	a Unknown	10.5
2. Leaf alcohol	2.0	b Unknown	
3. α -Pinene	0.1	c Unknown	
4. Unknown	Tr.	d Caprylic acid	
5. Camphene	0.2	e Unknown	0.7
6. 1,4-Cineole	0.1	f Capric acid	3.2
7. Limonene	1.0	g Unknown	0.8
8. Unknown	Tr.	h Lauric acid	2.6
9. Linalool	0.3	i Unknown	0.8
10. Borneol	0.1	j Unknown	0.1
11. Citronellol	Tr.	k Myristic acid	6.0
12. Linalyl acetate	0.2	l Unknown	0.9
13. Geraniol	Tr.	m Pentadecanoic acid	2.0
14. Bornyl acetate	0.3	n Unknown	1.0
15. α -Terpinyl acetate	0.1	o Palmitic acid	30.9
16. Geranyl acetate	Tr.	p Unknown	2.1
17. Dodecanal	0.3	q Stearic acid	3.0
18. Unknown	Tr.	r Oleic acid	5.3
19. β -Elemene	0.2	s Linoleic acid	30.1
20. α -Cedrene	0.1		
21. Unknown	Tr.	(NaOH soluble part) 0.3 g	(%)
22. Unknown	Tr.	A Phenol	30.1
23. Calamenene	0.2	B <i>o</i> -Cresol	23.0
24. Unknown	Tr.	C <i>p</i> -Cresol	15.4
25. $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$	94.6	D <i>m</i> -Cresol	31.5
75. $n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$			