室温で2時間かきまぜたのち、クロロホルムで抽出し、5% 水酸化ナトリウム溶液 200ml で2回、飽和食塩水および水の順で洗い、無水硫酸ナトリウム上で乾燥。収量 6.1g (78%)。アルコールから再結晶して無色針状結晶。mp 98°~99°C。

分析値 C 33.23%, H 1.76%

C₈H₄Br₂Sとしての計算値 C 33.02%, H 1.39%

3.20 チアナフテン-3,5-ジカルボン酸

試料(3.19) 1.4g (0.0048 mol), ヨウ化メチル 2.7g (0.019 mol),

金属マグネシウム 1.4g (0.057 mol)と無水エーテル-ドライアイス溶液中へ添加する。10% 塩酸で酸性化、エーテル層-水層を別して結晶をエーテルで洗う。エタノールから再結晶して無色粉末状結晶。収量 0.82g (77.3%)。mp 310°C 以上。

終りにNMRスペクトルの測定、解析に多大にご助力をいただいた当研究所高橋憲助氏に感謝致します。

(1965 年 4 月, 日本化学会第 18 年会発表)

エ ゴ マ の 精 油 (その 8)*1

(昭和 40 年 6 月 26 日 受理)

藤 田 安 二・故 上 田 照 夫†

形態シソ(*Perilla nankinensis* Decne)とまったく同一であるにもかかわらずシソ臭を有せず、エゴマ(*P. frutescens* Brit.)と同じ臭気を有するものがしばしば存在する。

このものの精油を検索すると、収油率生草の 0.03~0.05%, 油分はマツタケアルコール(1-オクテン-3-オール)6.8~7.1%, リナロール 7.9~8.4%, エルシオルチアケトン 8.8~10.4%, ツワブキ酸 1.5~3.0%, ナギナタケトン 48.6~50.8%, その他の成分 23.0~23.7% からなることがわかった。

このものはおそらくシソとエゴマとの雑種であろうと考える。

著者らはさきにエゴマ(*Perilla frutescens* Brit.)の精油成分の検索を行ない、従来、エゴマと総称されていたものの中にペリラケトン¹⁾を主成分とするもののほかに、エゴマケトン²⁾, エルシオルチアケトン³⁾およびナギナタケトン³⁾を主成分とするものが各別に存在することを見いだした。エゴマケトンおよびナギナタケトンは著者らにより構造が明らかにされたものである。

図 1 各種フランケトンの構造関係

その後、さらにシソ属の精油の検索をすすめ、現在シソ *Perilla nankinensis* Decne(= *P. frutescens* Brit. var. *crispa* Decne)と称されるもののうちにもエゴマ同様、種々のものが存在することがわかった。その一つは全草亦紫色を呈し、形態的にはまったくシソと変わりがないのに、ペリラルデヒドを主成分とする、いわゆるシソ臭を有するものとは異なり、エゴマ臭を有するものがしばしば存在することである。

これらのものを採集、増殖して精油の検索を行なったが、大阪府枚方市広野で採集したものは精油の収率生草の 0.05%, 油分はマツタケアルコール(1-オクテン-3-オール)6.8%, リナロール

8.4%, エルシオルチアケトン 8.8%, ツワブキ酸 1.5%, ナギナタケトン 50.8%, その他の成分 23.7% からなり、武田薬品工業株式会社研究所京都試験農園から得たものは、精油の収率生草の 0.03%, マツタケアルコール 7.1%, リナロール 7.9%, エルシオルチアケトン 10.4%, ツワブキ酸 3.0%, ナギナタケトン 48.6%, その他の成分あわせて 23.0% からなることがガスクロマトグラフィーにより判明した。すなわち、シソの標微成分ペリラルデヒドをまったく含まず、エゴマの場合と同様、この際にはナギナタケトンを主成分とし、このほかエルシオルチアケトンの少量をも含有する。このものはおそらく、シソとエゴマとの雑種であろうと著者らは考えている。

なお、この際、両試料油中のナギナタケトンとエルシオルチアケトンとの含率の和が試料 I は 59.6%, 試料 II は 59.0% でほぼ同様であることは興味あることで、試料 II はナギナタケトンの還元によるエルシオルチアケトンの生成が試料 I よりもやや進んでいることがわかる。

1 実験の部

1.1 試料油の採取およびその性質の測定

試料 I: 1960 年 10 月 9 日, 大阪府枚方市広野で採集し、採種したものを 1961 年 3 月 15 日, 当所圃場に播種する。4 月 20 日発芽, 6 月 14 日移植, 9 月 13 日開花。10 月 14 日開花中期のものを刈り取り水蒸気蒸留する。草丈 99 cm, 枝数 8 本, 1 本の重量 112 g, 花序 16%, 葉 42%, 茎 42% の割合からなる。生草 13.0 kg から油分 6.5 g を得, 収油率 0.05%。 d_4^{20} 0.9689, n_D^{20} 1.5043, α_D^{25} -6.55°。

試料 II: 1960 年 10 月 25 日, 武田薬品工業株式会社研究所京都試験農園で採種したものを 1961 年 3 月 15 日播種, 4 月 23 日発芽, 6 月 3 日移植, 9 月 15 日開花, 9 月 26 日開花中期のものを刈り取り, 水蒸気蒸留した。草丈 85 cm, 枝数 6 本, 1 本

4) 永井, 農業および園芸 10, 2285(1935)

*1 この報告を“各地産植物精油に関する研究(第 19 報)”とする; 前報(第 18 報), 藤田, 藤田, 日化 86, 635(1965)。

† Yasuji FUJITA, Teruo UEDA 大阪工業技術試験所, 大阪市大淀区大淀町

1) 上田, 藤田, 日化 79, 1067(1958)。

2) T. Ueda, Y. Fujita, *Chem. & Ind.* 1962, 1618; 上田, 藤田, 日化 84, 425(1963)。

3) Y. Fujita, T. Ueda, *Chem. & Ind.* 1960, 236; 上田, 日化 81, 1308, 1751(1960)。

61g, 花序 15%, 葉 30%, 茎 55% からなる。全生草 16.0kg から油分 4g を得, 収油率 0.03%。 d_4^{20} 0.9800, n_D^{20} 1.5066, α_D^{20} -4.35° 。

1.2 試料油の赤外および紫外吸収スペクトル

油分の赤外吸収スペクトルをとれば図2のようになり, それぞれ 3.17, 6.31, 6.74 および 11.27 μ にフラン環の特性吸収が認められ, また 6.02 μ に差共役カルボニル基の強い吸収がある。なお 6.17, 11.88, 12.49 μ にも吸収を示し, フラン環の他に二重結合が存在することがわかる。これはナギナタケトンの存在を示し, 呈色反応および紫外吸収スペクトル, さらに油分から直接ジニトロフェニルヒドラゾン mp 163 $^\circ$ C をつくって混融によりこれを証明した。すなわち試料油 I は Ehrlich 反応青色を呈し, 紫外吸収において $\lambda_{\max}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ 295 m μ , log ϵ 3.31, 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン (mp 136 $^\circ$ C) はその $\lambda_{\max}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ 404 m μ , log ϵ 4.11。試料油 II は Ehrlich 反応同様青色, $\lambda_{\max}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ 295, log ϵ 3.28, 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン (mp 163 $^\circ$ C) は $\lambda_{\max}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ 404, log ϵ 4.18。既知ナギナタケトンは Ehrlich 反応青色, $\lambda_{\max}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ 295 m μ , log ϵ 3.98, その 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン (mp 164 $^\circ$ C) は $\lambda_{\max}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ 406, log ϵ 4.34 である。

図2 精油の赤外吸収スペクトル

1.3 試料油のガスクロマトグラフィー

ガスクロマトグラムは図4に示すようである。測定条件は固定相液相としてカーボワックス 6000 をカラム 3m に充テンし, 170 $^\circ$ C で水素を希釈剤として 60 ml/min のはやさで流したものである。

主成分ピーク (t_R 26.5) はいずれも既知ナギナタケトンのそれに一致する。その他 t_R 4.2, 6.3, 10.7 はそれぞれ 1-オクテン-3-オール(マツタケアルコール), リナロール, エルシオルチアケトンに一致し, すべて既知物を添加してピークの上昇を認めて確認した。 t_R 15.5 のピークはペリラケトンおよびツワブキ酸の両者と近似であって, はじめはペリラケトンと推定したが, のちナギナタケトンの分解によって生じるツワブキ酸であることを確かめた。

1.4 試料油の組成

図3 精油の紫外吸収スペクトル

図4 精油のガスクロマトグラム

表1 精油の組成

ピーク番号	t_R	成分名	試料油 I (%)	試料油 II (%)
1	4.2	1-オクテン-3-オール	6.8	7.1
2	6.3	リナロール	8.4	7.9
3	10.7	エルシオルチアケトン	8.8	10.4
4	15.5	ツワブキ酸	1.5	3.0
5	26.5	ナギナタケトン	50.8	48.6

クロマトグラムの面積比から, その含有率を計算すれば表1のようである。

(1962年8月, 日本化学会第6回香料, テルペンおよび精油化学に関する討論会講演)