フトボナギナタコウジュの精油(その2)*

(昭和40年7月2日受理)

藤田 安二・田中 洋一郎†

大阪府能勢妙見初谷で採集したフトボナギナタコウジュ *Elsholtzia nipponica* Ohwi は精油の収率生草の 0.18%, その成分をガスクロマトグラフィーにより検索すると α -ピネン 3.8%, β -ピネン 2.9%, リモネン 11.4%, *p*-シメン 28.5%, 3-オクタノール 2.9%, 1-オクテン-3-オール 5.7%, リナロール 2.9%, アセトフェノン 1.9%, β -シトラール 4.8%, α -シトラール 7.6%, *n*-カブロン酸 3.0%, ゲラニオール 17.0%, セスキテルペンアルコール 7.6% からなることがわかった。

既報¹⁾において 著者は大阪府三島郡清溪村高山で採集したフトボナギナタコウジュ *Elsholtzia nipponica* Ohwi (= *E. Argyi* Lev. var. *nipponica* Murata)²⁾の精油を検索し、精油の収率生草の 0.18~0.34%, 油分はゲラニオール 35%, *p*-シメン 30%, *d*-リモネンを含むジペンテン 5%, アセトフェノン 4%, $C_9H_{18}OF_1$ なる左旋性アルコール 5%, *n*-カブロン酸 1%, セスキテルペンおよびセスキテルペンアルコールその他 20% からなることを知ったが、のちこの $C_9H_{18}OF_1$ なるアルコールは1-1-オクテン-3-オール(マツタケアルコール)とリナロールとの混合物であることがわかった。

今回さらにこのものの精油成分をくわしく知るために前回のものとは産地の異なるフトボナギナタコウジュの精油をガスクロマトグラフィーにより検索した。

大阪府豊能郡能勢で採集したフトボナギナタコウジュは生草の 0.18%の精油を与え、油分は α -ピネン 3.8%, β -ピネン 2.9%, リモネン 11.4%, *p*-シメン 28.5%, 3-オクタノール 2.9%, 1-オクテン-3-オール 5.7%, リナロール 2.9%, アセトフェノン 1.9%, β -シトラール 4.8%, α -シトラール 7.6%, *n*-カブロン酸 3.0%, ゲラニオール 17.0%, セスキテルペンアルコール 7.6% からなることがわかった。こうして α -ピネン, β -ピネン, 3-オクタノールおよびシトラールの存在が新たに加わった。

しかし ゲラニオールと *p*-シメンとを主成分とすることには変わりなく、この際にはリナロールを前駆体としてゲラニオールが生じ、さらに酸化をうけてシトラールとなり、このものから *p*-シメンとなることがいっそうよくわかる。前回では油分は *p*-シメン 30%, ゲラニオール 35% を含むものと考えたが、今回は *p*-シメンは 28.5%, ゲラニオールとシトラールとで 29.4% であった。

この精油の酸部としてはイソ古草酸, イソカブロン酸などはまったく存在せず、前報のように *n*-カブロン酸だけが証明されることは大変興味あることで、このものは 1-オクテン-3-オールの酸化により生じたものと思われる。

1 実験の部

1.1 試料

1958年11月26日, 大阪府能勢妙見初谷で採集したフトボナギナタコウジュの種子を1959年3月16日, 当所圃場に播種, 4月

17日発芽, 5月19日移植する。9月23日着蕾前のものを刈り取り水蒸気蒸留した。草丈 96 cm, 枝数 8 本, 1本の重量 32 g, 落葉を生じ, 葉 31%, 茎 69%の割合である。全草 10.5 kg から油分 18.5 g を得, 収油率 0.18%, d_4^{20} 0.9695, n_D^{20} 1.4859, $\alpha_D^{20} +2.35^\circ$, 酸価 18.6。

1.2 ガスクロマトグラフィーによる精油成分の検索

カラムは PEG 6000 を 1.5 m $\times$ 4 mm ϕ に充テンしたもので, 165°C で水素を 80 ml/min で通した。ガスクロマトグラムは図 1 のようである。

PEG 6000, 165°C, H₂ 80 ml/min

図 1 フトボナギナタコウジュ原油のガスクロマトグラム

ピーク 1, 2 は α -ピネンおよび β -ピネンのそれであり, テレピン油を加えてそれぞれピークの上昇を認めた。ピーク 3 は同様にリモネンを加えて確認し, ピーク 4 は *p*-シメンを加えて証明した。ピーク 5 は 3-オクタノールに, ピーク 6 は 1-オクテン-3-オールに相当し, いずれも既知物を加えて確かめた。ピーク 7 はリナロールのそれであり, このものに加えて証明した。またピーク 8 はアセトフェノンを加えてこれを証明した。ピーク 9, 10 はシトラールのそれに相当するもので既知物を加えてこれを決定した。ピーク 9 は β -シトラールに, ピーク 10 は α -シトラールにあたる。

ピーク 11 はゲラニオールのそれであるが, このピークは *n*-カブロン酸を加えても上昇し, 両者の混合物である。

ピーク 12 はセスキテルペンアルコールのそれであるが, 何物であるか明らかでない。しかしこのものは既報¹⁾でゼレン脱水素により mp 144°C のアズレン・トリニトロベンゾラートを与えたものであり, また前報⁴⁾の勝尾寺産のナギナタコウジュのセスキテルペンアルコールと相対保持時間では一致し, 同一のものである。このナギナタコウジュの原油を混ぜてもピークの分離は起ら

*1 この報を『各地産植物精油に関する研究(第21報)』とする。

† Yasuji FUJITA, Yō-ichirō TANAKA 大阪工業技術試験所, 大阪市淀川区大淀町

1) 藤田, 上田, 日化 79, 1067(1958)。

2) 藤田, 植物分類, 地理 18, 183(1960)。

3) 上田, 日化 83, 338(1962)。

4) 前報(第20報), 藤田, 上田, 薄端, 日化 86, 1074(1965)。

ない。

n-カブロン酸を確実にするためにはさらに原油を炭酸ナトリウム液とふり, 中性部 11.3 g と酸部 0.4 g を得た。酸部のガスクロマトグラフィーを行えば図 2 のように *n*-カブロン酸のピークだけが得られる。

PEG 6000, 165°C, H₂ 80 ml/min

図 2 酸部のガスクロマトグラム

既知物を混入して証明したが, さらにイソ吉草酸, イソカブロン酸なども混入して, これらのものはないことをも確かめた。

この酸部につき *p*-ブロムフェナシルエステルをつくると容易に mp 73°C の無色板状の結晶となり, *n*-カブロン酸のそれに一致する。mp 72~73°C の既知物と混融証明した。

1.3 各成分の含有率

PEG 6000 を充テン剤とするガスクロマトグラムを基準として, その面積比から各成分の含有率を計算する。その結果は表 1 のようになる。

表 1 フトボナギナタコウジュの精油の組成

ピーク	<i>t</i> _R	成 分 名	組成 (%)
1	0.9	α-ピネン	3.8
2	1.4	β-ピネン	2.9
3	1.8	リモネン(<i>d</i>)	11.4
4	2.4	<i>p</i> -シメン	28.5
5	3.0	3-オクタノール	2.9
6	3.9	1-オクテン-3-オール(<i>l</i>)	5.7
7	6.0	リナロール(<i>d</i>)	2.9
8	10.8	アセトフェノン	1.9
9	12.5	β-シトラール	4.8
10	14.8	α-シトラール	7.6
11	20.8	{ <i>n</i> -カブロン酸 ゲラニオール	3.0 17.0
12	39.0	セスキテルペンアルコール	7.6

なおこの場合 *n*-カブロン酸とゲラニオールとの和 20% から, 原油の酸価から計算した *n*-カブロン酸の含有率 3.0% を差し引いた 17.0% をゲラニオールの含有率とした。

メリテルニン, テルナチンおよびイザルピニンの新合成^{*1}

(昭和 40 年 7 月 9 日 受理)

福井 憲二・松本 高志†

4-ベンジルオキシ-2-オキシ-3,6,*ω*-トリメトキシアセトフェノン(Ⅲ)を無水ピペロニル酸と A-R 反応後, 脱ベンジル化して 7-オキシ-3,5,8-トリメトキシ-3',4'-メチレンジオキシフラボン(Ⅴ)を得た。Ⅴはケトン(Ⅵ)を同様に A-R 反応しても得られた。Ⅴのメチル化, またはⅥを部分メチル化(Ⅶ)後 A-R 反応してメリテルニン(Ⅰ)を得た。またⅦをベンゾイルバニリン酸無水物の存在下で A-R 反応(Ⅷ)後, 脱メチル化してテルナチン(Ⅱ)を得た。Ⅰと比較する目的で 3,4'-ジオキシ-3',5,7,8-テトラメトキシフラボン(Ⅸ)を 1,3-ジベンジルオキシ-2,5-ジメトキシベンゼン(Ⅹ)から 4 段階を経て合成した。3-オキシ-5,7-ジメトキシフラボン(Ⅳ)をアニリン塩酸塩, またはニトロベンゼン中塩化アルミニウムで脱メチル化してイザルピニン(Ⅺ)を得た。これら合成物の紫外吸収スペクトルについても二, 三検討した。

1 緒 言

メリテルニン(meliternin) mp 185.5~186°C, およびテルナチン(ternatin) mp 210~210.5°C は Briggs ら¹⁾により *Melicope ternata* の樹皮から, また Cambie²⁾により同種の植物 *M. mantellii* の樹皮から単離され, 分解反応, 全合成³⁾によってそれぞれ 3,5,7,8-テトラメトキシ-3',4'-メチレンジオキシフラボン(Ⅰ), および 4',5-ジオキシ-3,3',7,8-テトラメトキシフラボン(Ⅱ)であることが確認されている。また Venturella ら⁴⁾はカルコンの Algar-Flynn-Oyamada 反応⁵⁾を用いる別法によってⅠを合

成している。今回著者らはクロモン核の 5,7,8 位に相当する位置に酸素官能基をすでもアセトフェノン誘導体を原料として

図 式 1

*1 この報文を“フラボン誘導体の合成研究(第 5 報)”とする: 前報(第 4 報), K. Fukui, T. Matsumoto, T. Kinoshita, *Bull. Chem. Soc. Japan* 37, 662(1964).

† Kenji FUKUI, Takashi MATSUMOTO 広島大学理学部化学教室, 広島市東千田町

1) L. H. Briggs, R. H. Locker, *J. Chem. Soc.* 1949, 2157.

2) R. C. Cambie, *ibid.* 1960, 2376.

3) L. H. Briggs, R. H. Locker, *ibid.* 1949, 2162; 1950, 864.

4) P. Venturella, A. Bellino, *Chem. Abstr.* 54, 22610(1960).