シラゲオオバハッカ (新称) の精油成分†

藤田真一, 高 和代, (故)藤田安二*
(武庫川女子大学教育, * 前大阪工業技術試験所)

昭和 53 年 2 月 15 日 受 理

On the Components of the Essential Oils of *Mentha gentilis* Linn.
var. *lanata* (Rydb.) Fujita et Fujita (**comb. nov.**)
(Studies on the Essential Oils of the Genus *Mentha* Part XI)

Shin-ichi FUJITA, Kazuyo TAKA and Yasuji FUJITA*(the late)
Department of Education, Mukogawa Women's University, Ikebiraki-cho,
Nishinomiya-shi 663; *Former Government Industrial Research
Institute, Osaka, Midorigaoka, Ikeda-shi 563

The essential oil of *Mentha gentilis* Linn. var. *lanata* (Rydb.) Fujita et Fujita (**comb. nov.**) [Nom. Jap. Shirage-ōbahakka, nov.] has been examined in detail.

The yields of essential oil were 0.21~0.38% of the fresh whole herbs on the stage of flowering. The main components are (–)-menthol (23.1~21.2%), (–)-menthylacetate (20.9~10.0%), (+)-pulegone (24.0~5.8%), and menthofuran (17.2~8.7%).

The trace amounts of the following eleven sesquiterpene hydrocarbons: δ -elemene, α -copaene, β -bourbonene, β -elemene, β -caryophyllene, *trans*- β -farnesene, α -humulene, α -muurolene, δ -cadinene, α -cadinene, calamenene, and calacorene were identified by means of a combined gas chromatograph-mass spectrometer.

(Received February 15, 1978)

緒 言

オバハッカと仮称されている 1 株を著者らの一人 (Y. F.) がもらいうけ, その後大阪工業技術試験所池田圃場 1949 年, 岡山県立農業試験場倉敷はっか分場から, オに栽培をつづけ保存してきた. このものは全草高を約

Table I. Properties of the Materials and the Essential Oils Obtained

Sample	I	II	III	IV	V
Date of distillation	Oct. 13, '66	Aug. 15, '69	Sep. 2, '71	Sep. 18, '72	Sep. 6, '74
The stage of growing	Overblown	Onset of flowering	Full bloom	Overblown	Full bloom
Length of herbs (cm)	57	95	85	82	68
Weight of a plant (g)	71	20	44	29	35
Leaves (%)	35	55	46	46	29
Stem (%)	44	35	48	37	43
Inflorescence (%)	21	10	6	17	28
Materials distilled (fresh herbs) (g)	4.0	8.8	4.2	2.1	2.2
The oils obtained (g)	10.0	31.0	13.0	8.0	4.5
The yields of oil (%)	0.25	0.35	0.31	0.38	0.21
d_4^{20}	0.9114	0.9641	0.9195	0.8993	0.8990
n_D^{20}	1.4612	1.4626	1.4666	1.4642	1.4632
$\alpha_D^{20}(^\circ)$	-13.95	-4.00	-7.05	-6.90	-0.35

† ハッカ属の精油に関する研究 (第 11 報). 第 10 報: 藤田真一, 中野敏子, 藤田安二: 農化, 51, 699 (1977).

1m, きわめて強靱で, 全草に白毛を有し, 葉もはなはだ大きい. 当時 *Mentha canadensis* Linn. と鑑定されていた (Fig.1 参照).

今回, 本種の精油検索にあたり, あらためてその種の同定を試みたが, *M. canadensis* Linn. var. *villosa* Benth.⁽¹⁾ または *M. lanata* Rydberg⁽²⁾ (= *M. arvensis* var. *lanata* Piper) にあたるものと考えられる. しかし, このものは外国からのものであり, 正確な同定は困難であった. 岡山農業試験場の (故) 中山孟郎氏にオオバ

ハッカとして問い合わせたところ *M. gentilis* Linn. 系の人為雑種であるとの返事を得たが, 雑種育成は後年のことであり, このものは形態的にも成分的にも人為雑種のオオバハッカとは別のものである.

ここにシラゲオオバハッカ *Mentha gentilis* Linn. var. *lanata* (Rydb.) Fujita et Fujita (**comb. nov.**) (= *M. lanata* Rydberg = *M. arvensis* var. *lanata* Piper) なる新称を付して, その精油成分の詳細な検索を行ったのでここに報告する.

Table II. Composition of the Essential Oil of *M. gentilis* var. *lanata* (%)

Peak No. ^a	Components	I	II	III	IV	V	Method of identification
1	α -Pinene	0.7	1.0	1.0	0.9	0.4	GC, MS ⁽⁴⁾
2	Camphene	0.1	0.2	0.4	0.2	0.2	GC, MS ⁽⁴⁾
3	β -Pinene	0.9	1.3	1.0	1.1	0.7	GC, MS ⁽⁴⁾
4	Sabinene	+ ^b	+	+	+	+	MS ⁽⁴⁾
5	β -Myrcene	0.2	0.2	0.3	0.5	0.3	GC, MS ⁽⁴⁾
6	(-)-Limonene ^c	3.2	3.9	3.0	3.2	2.8	GC, MS ⁽⁴⁾
7	1,8-Cineole	0.5	0.7	1.0	0.9	0.9	GC, MS
8	γ -Terpinene	+	+	0.1	0.1	+	GC
9	<i>p</i> -Cymene	+	+	0.1	0.1	0.1	GC
10	Terpinolene	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	GC
11	3-Octylacetate	0.3	0.2	0.3	0.3	0.2	GC
12	3-Methylcyclohexanone	+	+	+	+	+	GC, MS ⁽⁵⁾
13	3-Octanol	0.6	0.6	0.6	0.9	0.7	GC
14	?	0.2	0.1	0.4	0.2	0.3	
15	1-Octen-3-ol	+	+	+	+	+	GC
16	?	0.1	0.1	0.5	0.1	0.1	
17	?	0.3	0.3	0.5	0.3	0.3	
18	(-)-Menthone ^d	7.0	4.5	7.2	7.1	9.5	GC, MS ⁽⁶⁾ , IR ⁽⁹⁾
19	Menthofuran	17.2	15.7	8.8	16.5	10.0	MS ⁽⁵⁾
20	Isomenthone	2.6	2.5	3.3	1.0	6.7	GC, MS, IR ⁽⁹⁾
21	Neomenthylacetate	2.2	0.5	0.8	0.8	0.5	GC, MS
22	(-)-Menthylacetate ^e	20.9	14.3	12.5	16.9	10.0	GC, MS, IR ⁽⁹⁾
23	(+)-Neomenthol ^f	5.2	4.0	4.4	4.8	3.9	GC, MS, IR ⁽¹⁰⁾
24	Isopulegone	1.9	1.2	1.8	0.5	1.7	GC, IR ⁽⁹⁾
25	β -Caryophyllene	+	+	+	+	+	GC, MS ⁽⁸⁾
26	(-)-Menthol ^g	23.1	21.2	23.0	23.0	22.8	GC, MS ⁽⁷⁾ , IR ⁽¹⁰⁾
27	?	1.5	0.8	1.1	0.5	1.5	
28	(+)-Pulegone ^h	5.8	22.4	24.0	15.7	23.8	GC, MS ⁽⁶⁾ , IR ⁽⁹⁾
29	?	0.6	0.5	0.6	1.0	1.0	
30	?	0.8	0.6	0.4	0.5	0.4	
31	Piperitone	1.2	0.9	0.8	1.6	0.7	GC, MS ⁽⁶⁾ , IR ⁽⁹⁾
32	Piperitenone	+	+	+	+	+	GC
33	Dehydroxymenthofuran oxide ⁱ	+	+	+	+	+	IR ⁽¹¹⁾
34	Menthofuran oxide ^j	+	+	+	+	+	IR ⁽¹²⁾

^a GC, PEG-6000(30%), 3m×3mmφ, 160°C, 80 ml/min H₂, Shimadzu GC-4 PBT Type. ^b The symbol "+" represents "trace amounts". ^c Limonene (purity 100%), [α]_D²⁵-123.2° (c=1.5, CCl₄). ^d Menthone (97.5%), [α]_D²⁵-27.9° (c=1.5, EtOH). ^e Menthylacetate (100%), [α]_D²⁵-77.5° (c=4.1, EtOH). ^f Neomenthol (99.0%), [α]_D²⁵+13.7° (c=0.8, EtOH). ^g Menthol (100%), [α]_D²⁵-47.5° (c=2.2, EtOH). ^h Pulegone (98.5%), [α]_D²⁵+22.5° (c=2.7, EtOH). ^{i,j} Autoxidation products of menthofuran [S. Fujita and Y. Fujita, *Nippon Nôgeikagaku Kaishi*, **46**, 303 (1972)].

Fig. 1. *Mentha gentilis* Linn. var. *lanata* (Rydb.) Fujita et Fujita (comb. nov.) (= *M. lanata* Rydberg = *M. arvensis* var. *lanata* Piper) Nom. Jap. Shirage-ōbahakka, nov.

実験の部

1. 試料油の採取 1949年6月13日, 岡山県立農業試験場倉敷はっか分場から1株をもらいうけ, 6月20日に大阪工業技術試験所池田圃場に移植, 栽培してその保存をつづけたものである⁽³⁾. 試料は1966年から1974

Table III. Composition of the Sesquiterpene Hydrocarbon Part in the Essential Oil of *M. gentilis* var. *lanata*

Components	% ^a	Method of identification
δ-Elemene	0.4	GC, MS ⁽¹³⁾
α-Copaene	0.5	GC, MS ⁽⁸⁾
β-Bourbonene	4.7	MS ⁽¹⁴⁾
β-Elemene	4.1	GC, MS ⁽⁸⁾
β-Caryophyllene	51.5	GC, MS ⁽⁸⁾
trans-β-Farnesene	2.5	GC, MS ⁽⁸⁾
α-Humulene	6.1	GC, MS ⁽⁸⁾
α-Murolene	10.5	MS ⁽¹⁵⁾
?	1.5	MS
δ-Cadinene	16.0	GC, MS ⁽⁸⁾
α-Cadinene	0.7	GC, MS
Calamenene	0.3	MS ⁽¹⁶⁾
Calacorene	0.7	MS ⁽¹⁶⁾

^a The content of this part is 0.1% in the oil (the average of samples I~V).

年にわたる開花期の全草を用いた. 試料I~Vの水蒸気蒸留による各試料油の採油状況および油分の諸性質はTable Iにまとめて示した.

2. 試料油の検索 試料(I~V)の混合油分50gを5%炭酸水素ナトリウム水溶液にて酸性部(極微量)を除いた後, ウィドマー分留管を用いて窒素気流中減圧分留し, 各留分は活性アルミナ(300 mesh)を用いるカラムクロマトグラフィーによってヘキサンおよびエーテルにて逐次溶離し, それぞれの主要成分はガスクロマトグラフィー(GC)による分取品の赤外吸収スペクトル(IR)およびGC-MSによるMSチャートと既知標品および文献記載^(4~16)のそれらとの比較によって各成分を同定確認した.

Fig. 2. The Schematic Mode of Formation of the Main Components *in vivo*⁽¹⁸⁾. * The ratio of genetic isomerization.

各成分の含有率はこれらの結果にもとづき、ガスクロマトグラムの面積比から按分算出した。

各試料油の組成(%)および同定方法は Table II にまとめて示した。さらに精油中の含有率は極微量であるが、セスキテルペン炭化水素部(全油分の 0.1% に相当)の成分組成(%)を Table III に別に示した。

結 果 と 考 察

シラゲオオバハッカの精油の収率は開花期において 0.21~0.38% であり、その精油成分の含有率は Table II のようになる。これらの精油の特徴は主要成分として (–)-menthol 23.1~21.2%, (–)-menthylacetate 20.9~10.0%, (+)-pulegone 24.0~5.8%, menthofuran 17.2~8.7% を含み、そのほかに (–)-menthone 9.5~4.5%, (+)-isomenthone 6.7~1.0%, (+)-neomenthol 5.2~3.9%, (+)-neomenthylacetate 2.2~0.5% などをやや多く含むことである。なお、これらの精油成分の含有率は生育段階によって変動する⁽¹⁷⁾。

これらの精油中の主要成分の生体内における生成様式は Fig. 2 のように推定されている⁽¹⁸⁾。すなわち、(+)-pulegone の酸化による menthofuran の生成、一方その還元によって生ずる (–)-menthone、さらにこのものの還元による (–)-menthol と (+)-neomenthol とが生成するが、試料 I~V の各精油中の (–)-menthol と (–)-menthylacetate との含有率の和に対し、(+)-neomenthol と (+)-neomenthylacetate との含有率の和の比はそれぞれ、おおよそ 7:1 でほぼ一定の値を示す。この割合は (–)-menthone から (–)-menthol および (+)-neomenthol への還元の際、本植物の持つ固有の遺伝的要素にもとづく異性体生成比があるものと考えられる。

要 約

シラゲオオバハッカ *Mentha gentilis* Linn. var. *lanata* (Rydb.) Fujita et Fujita (comb. nov.) (新称) の精油成分を検索した。

(1) 精油の収率は開花期において全草の 0.21~0.38% である。

(2) 精油の主成分は (–)-menthol(23.1~21.2%), (–)-menthylacetate (20.9~10.0%), (+)-pulegone (24.0~5.8%), menthofuran (17.2~8.7%) である。

(3) 微量成分として、GC-MS によって次のセスキテルペン炭化水素を検出した。δ-elemene, α-copaene, β-bourbonene, β-elemene, β-caryophyllene, trans-β-farnesene, α-humulene, α-murolene, δ-cadinene, α-cadinene, calamenene, calacorene。

終わりにのぞみ、GC-MS の測定をしていただいた小川香料株式会社に深謝いたします。

本報告は 1975 年 10 月、第 19 回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会(福岡市)で発表した。

- (1) G. Bentham : *Lab. Gen. et Sp.*, 181 (1833).
- (2) P. A. Rydberg : *Bull. Torrey. Bot. Club*, **36**, 687 (1909).
- (3) 現在、本試料は広島県福山市御船町 2-8-1, 藤田精油植物見本園で引き続き保存中。
- (4) R. Ryhage and E. von Sydow : *Acta Chem. Scand.*, **17**, 2025 (1963).
- (5) E. Stenhagen, S. Abrahamsson and F. W. McLafferty : "Registry of Mass Spectral Data," John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, p. 137, 389.
- (6) E. von Sydow : *Acta Chem. Scand.*, **18**, 1099 (1964).
- (7) E. von Sydow : *ibid.*, **17**, 2504 (1963).
- (8) M. G. Moshonas and E. D. Lund : *Flav. Ind.*, **1**, 375 (1970).
- (9) B. M. Mitzner and V. J. Mancini : *Am. Perfum. Cosmet.*, **84**, 37 (1969).
- (10) B. M. Mitzner, V. J. Mancini, S. Lemberg and E. T. Theimer : *Appl. Spectrosc.*, **22**, 34 (1968).
- (11) C. S. Foote, M. T. Wuesthoff, S. Wexter, I. G. Burstain, R. Denny, G. O. Schenck and K. H. Schulte-Elte : *Tetrahedron*, **23**, 2583 (1967).
- (12) 藤田安二, 藤田真一 : 日化, **87**, 616 (1966).
- (13) E. von Sydow, K. Anjou and G. Karlsson : "SIK Rapport", Nr. 279, 1970, p. 520.
- (14) A. Matsuo, M. Nakayama and S. Hayashi : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 1010 (1973).
- (15) E. von Sydow, K. Anjou and G. Karlsson : "SIK Rapport", Nr. 279, 1970, p. 542.
- (16) S. Juvonene : *Farm. Aikak.*, **79**, 137 (1970).
- (17) 藤田真一, 高 和代, 藤田安二 : 昭和 51 年度日本農芸化学会大会講演要旨集, 1976, p. 367.
- (18) W. D. Loomis : "Terpenoids in Plants", ed. by J. B. Pridham, Academic Press, London and New York, 1967, p. 75.