ノ ー ト

[*Nippon Nôgeikagaku Kaishi*
Vol. 53, No. 8, pp. 269~271, 1979]

プレゴン-8-ヒドロキシ-3-*p*-メンテン
成分型の *Mentha gentilis* L. の精油†

梅本和泰, 長沢 徹
(名古屋学院大学化学教室)

昭和54年4月9日受理

Essential Oil of *Mentha gentilis* L. Containing
Pulegone-8-hydroxy-3-*p*-menthene
as a Major Components
(Studies on Chemical Constituents
of Wild Mints Part XIII)

Kazuyasu UMEMOTO and Tôru NAGASAWA
Laboratory of Chemistry, Nagoya Gakuin University,
Kamishinano-cho, Seto 480-12

The essential oils of two wild mints belonging to *Mentha gentilis* L. grown in Okinawa and Kyushu areas were examined. Forty compounds were detected from the oil of each *Mentha gentilis* L., and the composition of pulegone (1) and 8-hydroxy-3-*p*-menthene (2) in each oil collected in the different seasons was shown as follows: 1 (82.5% and 86.2%) and 2 (1.8% and 1.6%) in August, whereas 1 (64.0% and 68.6%) and 2 (19.2% and 11.7%) in October and 1 (48.5% and 52.6%) and 2 (26.1% and 24.0%) in November, respectively.

On the basis of the seasonal variation of these components in the oil of each plant, 2 seems to be derived from 1 via *cis*-pulegol in the biosynthetic pathway. (Received April 9, 1979)

筆者らは、東海地方を中心に野生しているハッカの精油成分について検討している。これまでのところ、オランダハッカと染色体数 $2n=72$ を持った *Mentha gentilis* L. に属するハッカが、広範囲に分布していることが認められた。*Mentha gentilis* L. は、種々の成分型の存在することが知られているが⁽²⁾、筆者らが試料に供したものの中でも、数種の成分型が見出されてお

り^(1,3,4)、これらのうちで開花期に採取したものでは、メントール主成分型以外はすべてプレゴンの含量が高い。プレゴンは、季節的に含量が顕著に変動することが特徴の一つであり、(−)-メントンを経て(−)-メントールあるいは(+)-ネオメントールへと反応が進行するもの、および *cis*-プレゴールに変換されるものを報告した⁽³⁾。

今回、沖縄県および熊本県下に自生している、*Mentha gentilis* L. に属することが推定されるハッカの各1株を採取し、本学へ移植栽培したものについて精油成分を検索した。Table I に示すように、ともにプレゴン主成分型で、各精油から40成分を同定した。つぎに、プレゴンが季節的にどのような成分に推移していくかを観察する目的で、同年10月および11月に、それぞれ採取した油分を比較検討した。沖縄産ハッカの精油は、8月、10月および11月においてプレゴンの含量が、82.5%、64.0% および 48.5% で季節的に減少するのに対し、8-ヒドロキシ-3-*p*-メンテンは、1.8%、19.2% および 26.1% で増大することが認められた。他方、熊本産ハッカの場合も、8月、10月および11月において、プレゴンの含量は86.2%、68.6% および 52.6%、8-ヒドロキシ-3-*p*-メンテンは1.6%、11.7% および 24.0% であり、沖縄産ハッカと類似した傾向を示した。

以上の結果から、両ハッカの精油は、開花期まではプレゴンの段階で蓄積されるが、秋季においては既報⁽³⁾の瀬戸産ハッカよりも、さらに顕著にプレゴンから *cis*-プレゴールを経て、8-ヒドロキシ-3-*p*-メンテンへと反応が進行することが特徴であると考えられる。他に今回、本ハッカの一方の親であると推定されるオランダハッカに含まれる酢酸ジヒドロカルビルが、各精油から単離された。また、この種のプレゴンを主成分とするハッカには、微量であるがメントフランを含有することが認められた。

実 験

1. 試料 実験に用いた沖縄産ハッカは、沖縄本島名護市郊外に自生するものを、1972年3月にその1株を採取し、本学へ移植栽培したものである。このハッカの外部形態は、赤紫色の茎で深緑色の小葉を有し、葉柄は短い。草丈約60cmになる。開花期には淡紫白色の小花を葉腋に輪生し、梢端まで花をつける。染色体数 $2n=72$ を有する⁽⁵⁾。他方、熊本産ハッカは、熊本県本渡市宮地岳町中岳の溝辺に野生するものを、1974年8月

† 本文を「野生ハッカの化学成分に関する研究(第13報)」とする。前報は文献(1)。

Table I. Composition of Components in Essential Oil of Two Wild Mints

Peak No.	Compounds	Content (%) ^a						Method of identification
		Okinawa			Kumamoto			
		Aug.	Oct.	Nov.	Aug.	Oct.	Nov.	
1	α -Pinene	0.6	+	+	0.7	0.1	+	GLC
2	Camphene	+	+	—	+	+	—	GLC
3	β -Pinene	0.8	0.2	+	0.8	0.3	+	GLC
4	β -Myrcene	0.1	+	+	0.2	+	+	GLC
5	Limonene	1.7	0.7	0.3	1.9	0.8	0.1	GLC
6	1,8-Cineole	0.6	0.2	+	0.7	0.3	+	GLC, MS
7	<i>p</i> -Cymene	+	+	—	+	+	—	GLC
8	3,8- <i>p</i> -Menthadiene	0.1	2.4	2.6	+	1.6	1.8	GLC, IR
9	2,4- <i>p</i> -Menthadiene	+	0.3	0.5	+	0.1	0.1	GLC, MS
10	3-Octyl acetate	+	0.1	0.3	+	0.2	0.2	GLC, MS
11	3-Octanol	0.2	0.3	0.1	0.3	0.4	0.2	GLC, MS
12	3-Methylcyclohexanone	0.1	+	0.2	+	0.2	+	MS, IR
13	1-Octen-3-ol	+	—	—	+	—	—	GLC
14	Hexylisovalerate	+	—	—	+	—	—	MS
15	β , γ -Hexenyl isovalerate	0.1	+	—	0.1	—	—	GLC, MS
16	Menthone	0.5	0.4	0.2	0.5	0.5	0.3	GLC, MS
17	Menthofuran	+	—	—	+	—	—	GLC, MS
18	Isomenthone	0.1	+	+	+	0.1	+	GLC, MS
19	Linalool	+	+	—	+	—	—	MS
20	Neomenthyl acetate	+	0.3	0.6	+	0.3	0.5	GLC, MS, IR
21	Menthyl acetate	—	0.1	0.3	+	0.1	0.2	GLC, MS
22	Isopulegol	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	—	GLC, MS, IR
23	Isopulegyl acetate	0.1	0.1	0.2	0.1	+	0.2	GLC, MS, IR
24	Neomenthol	0.6	1.3	3.7	0.4	1.9	2.8	GLC, MS
25	8-Hydroxy-3- <i>p</i> -menthene ^b	1.8	19.2	26.1	1.6	11.7	24.0	GLC, MS, IR
26	β -Caryophyllene	0.5	0.3	0.2	0.6	0.2	+	MS
27	Menthol	0.2	1.0	2.3	0.1	1.2	1.4	GLC, MS
28	Lavandulol	0.2	0.4	0.7	0.3	0.3	0.6	MS, IR
29	Dihydrocarvyl acetate	+	+	0.3	+	0.1	0.4	GLC, MS, IR
30	Pulegone ^c	82.5	64.0	48.5	86.2	68.6	52.6	GLC, MS, IR
31	α -Terpineol	+	—	—	+	—	—	MS
32	Borneol	+	+	+	+	+	+	MS
33	<i>cis</i> -Pulegol	0.2	0.3	0.5	0.2	0.5	0.3	GLC, IR
34	Piperitone	0.4	1.2	1.7	0.7	0.9	1.3	GLC, MS
35	Piperitone oxide	+	+	—	+	+	—	GLC, MS
36	δ -Cadinene	0.5	0.4	0.6	0.3	0.5	0.5	MS
37	1,2-Epoxyneomenthyl acetate	0.1	1.3	3.7	0.1	4.5	7.7	GLC, MS, IR
38	8-Hydroxy-4- <i>p</i> -menthen-3-one	0.4	0.2	0.1	0.5	0.3	0.1	GLC, MS
39	Piperitenone	0.8	1.3	0.6	1.5	0.6	0.3	MS
40	Piperitenone oxide	4.2	0.2	+	0.3	+	+	GLC, MS
	Others	1.6	3.2	4.1	1.0	2.5	2.9	

^a Content was calculated on relative peak areas in gas-chromatograms using PEG-20 M (30%) column (100~200°C (2°C/min)) of essential oil. ^b $[\alpha]_D^{25} + 74.5^\circ$. ^c $[\alpha]_D^{25} + 22.0^\circ$. +, trace amounts; —, undetected; others, unidentified compounds.

に1株を採取して本学に移植栽培したものである。このハッカの外部形態は、沖縄産ハッカとよく類似する。染色体数は未測定である。両ハッカは、開花期の8月および2番刈期の10月および11月にそれぞれ採取し、常法

によって水蒸気蒸留して精油を得た。各試料油の性状は、Table II に示すとおりである。

2. 精油成分の検索法

上記の各試料油は、ガスクロマトグラフ (GLC) [柳

Table II. Properties of Essential Oil from *Mentha gentilis* L.

Growing area	Collected date	Fresh material (g)	Yield of oil g(%)	n_D^{20}	d_4^{20}	$[\alpha]_D^{25}$	C=O vol % ^a (as pulegone)
Okinawa	Aug. 30, '75	1550	6.1(0.39)	1.4861	0.9343	+19.1°	80
	Oct. 29, '75	300	0.7(0.23)	1.4840	—	—	—
	Nov. 26, '75	320	0.7(0.22)	1.4817	—	—	—
Kumamoto	Aug. 7, '75	2800	10.5(0.38)	1.4876	0.9383	+17.0°	84
	Oct. 29, '75	250	0.6(0.24)	1.4852	—	—	—
	Nov. 26, '75	200	0.5(0.25)	1.4826	—	—	—

^a By sodium bisulfite method

本 G-80 型, カラム: PEG-20 M (30%), 3 mm×2.25 m, カラム温度 160°C および 100~200°C (2°C/min), キャリヤーガス: He 12.5 ml/min] 分析し, 各ピークの保持時間の比較から予想される化合物を推定した. つぎに各 8 月採取の試料油を 30% 亜硫酸ナトリウム溶液で処理して, α , β -不飽和カルボニル部 (プレゴンとしての vol %) を Table II に示した) と脱不飽和カルボニル部とに分離した. 後者については, GLC 分析したあと 1.0~2.0 g を活性アルミナ (300 mesh) カラムクロマト (2 cm×30 cm) で, 石油エーテル, *n*-ヘキサン, ベンゼン, エーテル, 酢酸エチルおよびメタノールの順に展開分画した. 各区画について GLC 分析し, 必要に応じて GLC 分取し, MS および IR スペクトル測定して, 標準物質の各スペクトルデータと比較検討した. また 10 月および 11 月各採油分は, 直接 GLC 分取した成分を, MS および IR 測定して比較した. Table I の

各試料油の成分組成は, ガスクロマトグラムの各ピークの半値幅法から算出した.

最後に, MS および IR スペクトル測定は, 塩野香料大阪工場志賀実氏ならびに恒屋知之氏にお世話いただいた. また染色体数は, 岡山大学農学部小野清六博士に測定していただいた. これらの方々に厚くお礼申し上げます.

- (1) 梅本和泰, 長沢 徹: 農化, **52**, 191 (1978).
- (2) 清水純夫: 化学と生物, **12**, 659 (1974).
- (3) 長沢 徹, 梅本和泰, 恒屋知之, 志賀 実: 農化, **48**, 39 (1974); **49**, 217, 491 (1975).
- (4) 長沢 徹, 梅本和泰: 農化, **50**, 381 (1976); **51**, 659 (1977).
- (5) 長沢 徹: 香料, **111**, 87 (1975); **114**, 81 (1976).