各地産植物精油に関する研究 (第 30 報¹⁾) オガルカヤの精油成分²⁾

藤田真一,^{3a)} 藤田安二^{3b)}

武庫川女子大学教育,^{3a)} 大阪工業技術試験所^{3b)}

Miscellaneous Contributions to the Essential Oils of the Plants from Various Territories. XXX.¹⁾ On the Components of the Essential Oils of *Cymbopogon Goeringii* A. CAMUS²⁾

SHIN-ICHI FUJITA^{3a)} and YASUJI FUJITA^{3b)}

Department of Education, Mukogawa Women's University^{3a)} and
Government Industrial Research Institute, Osaka^{3b)}

(Received May, 20, 1972)

The essential oils of *Cymbopogon Goeringii* A. CAMUS obtained from Kyushyu and Kinki district of Honshu in Japan were examined. The yield of the oil was 0.50—1.04% of the herbs according to their stages of vegetation. The main constituents are elemicine and *trans*-isoelemicine amounting to a total of 69.3—81.1% of the oils. A small amount of *d*-linalool, *l*-borneol, and *l*-bornyl acetate were also determined as the characteristic odoriferous components. Besides many other compounds, two new sesquiterpene ethers, ogarukaya ether A and B, both $C_{15}H_{26}O$, were recognized but their constitution and configuration are not yet perfectly clear.

The phylogenetic position of this plant in the *C. Nardus* series of the genus was shown as an end species of differentiation from the point of chemical systematics.

オガルカヤ *Cymbopogon Goeringii* (STEUD.) A. CAMUS (= *C. tortilis* HITCHC. var. *Goeringii* (STEUD.) HAND. —MAZZ. = *C. Goeringii* HONDA)⁴⁾ は本州、四国、九州などの丘陵地の草原に生えるイネ科 (Gramineae) の多年草で、全草に特有の香気があり、油分は花序に最も多い。

刈米ら⁵⁾ は 1933 年 9 月東京都、埼玉県、千葉県などで採集したこのものの花穂から水蒸気蒸留により 0.21—1.12% の収率で精油を得、この油分 300 g を分留検索して camphene 8%, borneol 少量, terpineol (?), cadinene の存在を示し、主成分は 50% にのぼる elemicine であるとした。この際同氏らは isoelemicine は存在せずとしたが、その存在を否定するにはなお不十分である。

著者らは対照試料としての elemicine を得るためと isoelemicine の存在の有無を知るために近畿および九州地方のオガルカヤの精油のやや詳細な成分検索を行なった。ここにその一部を報告する。

精油の収率は完熟期の生草の 0.50—1.04%⁶⁾ にあったが、ここに述べた兵庫、大阪産の 2 試料はいずれも芝生の造成に関連して繁殖したもので、その地自生のものではない。

成分検索の結果は Table I に示すようで、多数の末梢成分を有するが、確実に elemicine および *trans*-isoelemicine を主成分とする。この両者の比率は産地および生育時期により異なり、鹿児島県鶴岡島採集のものは elemicine の含率は 4% にすぎず、反対に *trans*-isoelemicine の含率は 74% にもおよんだ。なおこの両者の含

1) 第 29 報: 藤田真一, 藤田安二, 薬誌, 92, 908 (1972).

2) 日本化学会 第 24 年会で発表, 大阪, 1971 年 4 月.

3) Location: a) Ikebiraki-cho, Nishinomiya-shi, Hyogo; b) Midorigaoka, Ikeda-shi, Osaka.

4) 本田正次, “日本植物名彙”, 恒星社, 東京, 1957, p. 309; 大井次三郎, “日本植物誌”, 至文堂, 東京, 1965, p. 189; 牧野富太郎, “新日本植物図鑑”, 北隆館, 東京, 1967, p. 748.

5) 刈米達夫, 馬島淳子, 薬誌, 55, 41 (1935).

6) 1967 年 9 月 6 日, 大阪府池田市五月山で採集したものは収油率全草の 0.30%, 1969 年 11 月 13 日, 同地で採集したものはすでに全草枯れかけたものであったが収油率 1.45%, 同日兵庫県宝塚市清荒神で採集したのも収油率 1.50% におよんだ。

TABLE I. Compositions of the Essential Oils of *C. Goeringii* (%)

Peak No.	Component	I Hyogo Pref.	II Kagoshima Pref.	III Kagoshima Pref.	IV Osaka Pref.	Methods of identification
1	α -pinene	1.0	0.2	0.1	2.4	IR
2	camphene	1.3	0.3	0.2	2.7	IR
3	<i>cis</i> - β -ocimene	0.3	0.9	0.4	3.0	IR
4	unidentified	0.1	0.2	0.1	0.3	
5	unidentified	0.1	0.1	0.1	0.2	
6	<i>d</i> -linalool	0.8	0.5	1.2	0.5	IR
7	unidentified	—	0.1	0.2	0.7	
8	unidentified	0.2	0.1	0.5	0.3	
9	<i>l</i> -borneol, <i>l</i> -camphor (trace)	0.7	0.7	3.0	1.0	IR
10	unidentified	0.4	0.3	0.4	0.5	
11	geraniol	0.6	0.8	2.6	0.8	IR
12	<i>l</i> -bornylacetate	1.3	0.6	1.4	0.7	IR
13	β -elemene	1.2	10.6	1.3	1.7	IR
14	caryophyllene	1.0	1.7	3.0	3.2	IR
15	geranylacetate	trace	0.1	0.2	0.2	IR
16	methyleugenol	0.5	0.2	0.4	0.5	IR
17	humulene	0.4	1.2	0.9	0.8	IR
18	farnesene (?)	0.1	0.1	0.1	0.2	IR
19	ogarukaya-ether A ($C_{15}H_{26}O$)	4.8	2.7	0.7	6.2	IR, MS
20	unidentified	—	—	0.4	—	
21	ogarukaya-ether B ($C_{15}H_{26}O$)	2.9	1.3	0.1	2.8	IR, MS
22	<i>trans</i> -methylisoeugenol	0.2	0.5	1.6	1.0	IR
23	unidentified	0.4	1.0	0.2	1.0	
24	elemicine	59.0	41.2	4.0	32.2	IR, NMR
25	unidentified	—	—	3.0	—	
26	unidentified	—	—	trace	trace	
27	<i>trans</i> -isoelemicine	22.1	34.6	74.0	37.1	IR, NMR

率の和は 69.3—81.1% で常に精油の大部分をしめている。ただし本植物の香気の主体は linalool, borneol, bornylacetate の存在によるものと思われる。

また、これらの精油中には新物質と考えられる 2 種の飽和セスキテルペンエーテル ($C_{15}H_{26}O$) が存在する。Ogarukaya-ether A, ogarukaya-ether B と命名し、なおそれらの構造を研究中である。

著者らはさらに各地産のオガルカヤの成分の比較研究を続行する予定である。

本植物は *Cymbopogon Nardus* SUBSP. *marginatus* var. *Goeringii* RENDLE と呼ばれることもあるように明らかに *C. Nardus* RENDLE シトロネラグラスの系統に属するもので、⁷⁾ この系統の *C. Winterianus* JOWITT の精油が eugenol 少量のほかに chavicol らしいフェノール少量を含み、*C. Nardus* RENDLE の精油が 7—10% の methyleugenol を含み *C. rectus* A. CAMUS の精油が methylisoeugenol 30% を、*C. procerus* A. CAMUS の精油が elemicine 35% を含み、この *C. Goeringii* A. CAMUS の精油が elemicine 4.0—59.0%, *trans*-isoelemicine 22.1—74.0% のほか methyleugenol 0.2—0.5%, *trans*-methylisoeugenol 0.2—1.6% を含むことからすればこのものは *C. Nardus* 系の各種の進化における末端種であることがわかる。Fig. 1 のように示し得る。

実 験 の 部

試料 I 1968 年 10 月 6 日、兵庫県宝塚市清荒神で完熟期のものを採集した、草丈 1 m, 全草の重さ 18 g, 花序 31%, 葉部 19%, 茎部 50% からなる。

このもの 1.9 kg を 10 月 7 日、水蒸気蒸留して油分 17.5 g を得た。収油率 0.92%。

7) 藤田安二, 植物, 63, 140 (1950).

Fig. 1. Diagram Showing the Phylogenetic Relationships of *C. Nardus* and Its Relatives

油分は d_4^{20} 0.9863, n_D^{20} 1.5112, α_D^{25} -8.75° .

試料 II 1969 年 10 月 18 日, 鹿児島県指宿市千石平 (標高 500 m) で花序を主体とするものを採集した。生試料 0.75 kg からの乾燥品を 11 月 4 日, 水蒸気蒸留を行ない油分 7.0 g を得た。収油率生草に対し 0.93%。油分は d_4^{20} 0.9925, n_D^{20} 1.5125, α_D^{25} -2.80° 。

試料 III 1969 年 10 月 19 日, 鹿児島県薩摩郡下甕島手打 (標高 100 m) で花序を主とする部分を採集した。生試料 0.40 kg を乾燥したものを 11 月 4 日に水蒸気蒸留し, 油分 2.0 g を得た。収油率 0.50%。

油分は d_4^{20} 1.0097, n_D^{20} 1.5180, α_D^{25} -5.85° 。

試料 IV 1970 年 10 月 25 日, 大阪府池田市五月山 (標高 300 m) で採集したもの。草丈 85 cm, 全草 1 本の重さ 3.2 g, 花序 22%, 葉部 16%, 茎部 62% からなる。

このもの 11.7 kg を 10 月 26 日, 水蒸気蒸留 (留出水 140 liter) を行ない油分 122.0 g を得た。収油率 1.04%

油分は d_4^{20} 0.9522, n_D^{20} 1.5146, α_D^{25} -13.90° 。

試料油の検索 成分の検索同定は主として Silicone DC-550 (30%) および PEG 6000 (30%) カラムを用いるガスクロマトグラフィー (以下 GC と略記) により, また GC 分取による赤外吸収スペクトル (以下 IR と略記) の比較によった。Fig. 2 に試料油 IV のガスクロマトグラムを示す。

試料油 IV 100 g を 10% KOH 水溶液で酸部

Fig. 2. Gaschromatogram of the Essential Oil of *C. Goeringii* (Sample IV)

condition: Silicone DC-550 (30%), 175° , 80 ml/min H_2
Shimadzu GC-4PBT type

TABLE II. Results of the Fractional Distillation of the Neutral Oil (Sample IV)^{a)}

Fraction	bp (°C/15 mmHg)	Yield (ml)	d_4^{30}	n_D^{30}	$\alpha_D^{18/20}$
I	—58	4.0	0.8627	1.4645	—46.55
II	58—85	3.0	0.8217	1.4753	—29.45
III	85—106	2.0	0.9043	1.4711	—22.90
IV	106—127	5.0	0.9168	1.4861	—41.40
V	127—131	6.0	0.9367	1.4966	—52.80
VI	131—147	10.0	0.9530	1.5008	—51.75
VII	147—148	5.0	1.0367	1.5200	—10.50
VIII	148—154	20.0	1.0628	1.5346	—1.40
IX	154—156	10.0	1.0682	1.5398	0.00
X	156—161	15.0	1.0693	1.5483	0.00
XI	residual	—	—	—	—

a) All the temperatures were uncorrected.

を除き、中性油分を Widmer 分留管を用いて N_2 気流中で減圧分留し Table II のように分けた。

各留分は活性 Al_2O_3 (300 mesh) を用いるカラムクロマトグラフィーで炭化水素部と含酸素化合物部とに分け、それぞれ GC 分取により各成分を単離し、それらの IR を既知標品のそれと比較同定した。

各試料油の組成および成分確認方法を Table I に示した。

このうち、主要成分の確認は次のようである。

d-Linalool (Peak 6) 留分 V のカラムクロマト分離品, $[\alpha]_D^{25} + 9.8^\circ$ ($c=6.7$ in EtOH), IR $_{\max}^{Liquid} cm^{-1}$: 3400, 1110 (—OH), 995, 920 (—CH=CH₂).

l-Borneol (Peak 9) $[\alpha]_D^{25} - 27.0^\circ$ ($c=10.2^\circ$ in EtOH).

l-Bornylacetate (Peak 12) $[\alpha]_D^{25} - 30.2^\circ$ ($C=5.8$ in EtOH), IR, $_{\max}^{Liquid} cm^{-1}$: 1735, 1245 (ester).

Elemicine (Peak 24) 留分 VIII から分離. IR $_{\max}^{Liquid} cm^{-1}$: 1595, 1510, 1460, 1425, 830, 790, 710 (1,3,4,5-substituted aromatic ring), 2840, 1335, 1240, 1130, 1010 (ether), 1645, 985, 920 (allyl group).⁸⁾ NMR (in CCl_4) τ : 6.78 (2H, doublet, $J=6$ cps, —CH₂—), 6.34 (3H, singlet, —O—CH₃), 6.26 (6H, singlet, —O—CH₃ × 2), 5.00 (2H, multiplet, =CH₂), 4.24 (1H, multiplet, —CH=), 3.76 (2H, singlet, H of aromatic ring × 2).

trans-Isoelemicine (Peak 27) 留分 X から分離 (96.3%, 不純物として elemicine 3.7% 含む), d_4^{30} 1.0698, n_D^{30} 1.5466, $\alpha_D^{18} \pm 0.00^\circ$. IR $_{\max}^{Liquid} cm^{-1}$: 1585, 1510, 1465, 1420, 845, 785 (1,3,4,5-substituted aromatic ring), 2840, 1340, 1240, 1130, 1010 (ether), 1690, 960 (*trans*-propenyl group). NMR (in CCl_4) τ : 8.16 (3H, doublet, $J=6$ cps, =CH—CH₃), 6.34 (3H, singlet, —O—CH₃), 6.25 (6H, singlet, —O—CH₃ × 2), 3.96 (1H, multiplet, —CH=CH—CH₃), 3.86 (1H, multiplet, —CH=CH—CH₃) ABX₃ 系の AB 部分から *trans* 型, 3.62 (2H, singlet, H of aromatic ring × 2).

Ogarukaya-ether A (Peak 19) $C_{15}H_{26}O$, n_D^{30} 1.4843, $[\alpha]_D^{18} - 48.1^\circ$ ($c=5.1$ in $CHCl_3$). IR $_{\max}^{Liquid} cm^{-1}$: 2875, 1455, 1440, 1378, 1363, 1156, 1147, 1100, 1020, 1008, 980, 892. Mass Spectrum m/e : 222 (M^+ , 15%), 207 (100%), 137 (75%), 189 (58%), 149 (47%), 164 (43%), 109 (40%).

Ogarukaya-ether B (Peak 21) $C_{15}H_{26}O$, n_D^{30} 1.4892, $[\alpha]_D^{18} - 7.1^\circ$ ($c=4.7$ in $CHCl_3$). IR $_{\max}^{Liquid} cm^{-1}$: 2875, 1465, 1450, 1382, 1375, 1363, 1354, 1232, 1190, 1098, 992, 976, 966. Mass Spectrum m/e : 222 (M^+ , 2%), 126 (100%), 108 (80%), 82 (35%), 81 (33%), 109 (29%), 83 (27%).

8) Y. Fujita, S. Fujita, H. Yoshikawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 2630 (1970).