ヒラミレモンの葉の精油成分について

藤田 浩重, 山下 正太郎
近畿大学理工学部¹⁾

The Constituents of the Essential Oil from the Leaves of *Citrus depressa* HAYATA

HARUSHIGE FUJITA and MASATAKO YAMASHITA
Faculty of Science and Technology, Kinki University¹⁾

(Received December 17, 1973)

To elucidate the constituents of the essential oil from the leaves of *Citrus depressa* HAYATA, the plant growing in Amamioshima (Kagoshima Prefecture) was collected and the essential oil obtained by steam distillation of the leaves was separated into three fractions (neutral, phenolic, and carboxylic acid). These fractions were examined by gas-liquid chromatography, infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopy, and 24 kinds of compound (3-hexen-1-ol, thymol, palmitic acid, etc.) were newly detected, besides the known seven compounds (γ -terpinene, etc.).

沖縄地方に産するヒラミレモン (*Citrus depressa* HAYATA) には、カーアチー種、カービシー種など二、三の品種があるが、そのカーアチー種ヒラミレモンの葉の精油成分についての研究は少なく、現在までに外間²⁾により、その成分として、 γ -テルピネン約 54% の他に α -ピネン、 β -ピネン、リモネン、*p*-シメン、リナロール、チモールメチルエーテルを含むという報告があるにすぎず、少量成分については未知の部分が多い。そこで、著者らは未知少量成分とさらに精油の全貌を明確にするため本研究を行なった。

本研究に用いたカーアチー種ヒラミレモンの葉は奄美大島で採集したものを水蒸気蒸留し、得た精油を常法に

TABLE I. Constituents of the Neutral Part of the Essential Oil

No.	Compounds	(%)	No.	Compounds	(%)
1	α -pinene	7.9	17	β -elemene	0.7
2	β -pinene	5.9	17'	terpinene-4-ol	
3	myrcene	1.9	18	β -caryophyllene	0.3
4	α -terpinene	1.0	19	unknown	trace
5	limonene	5.3	20	unknown	trace
6	1,8-cineole	trace	21	borneol	0.3
7	unknown	trace	21'	humulene	
8	γ -terpinene	51.3	22	α -terpinyl acetate	1.1
9	<i>p</i> -cymene	6.1	22'	α -terpineol	
10	terpinolene	0.2	23	δ -cadinene	0.8
11	3-hexen-1-ol	0.9	24	nerol	1.3
12	1-octen-3-ol	0.6	24'	β -bisabolene	
13	unknown	trace	24''	γ -cadinene	
14	linalool	5.7	25	unknown	trace
15	linalyl acetate	trace	26	unknown	trace
16	bornyl acetate	8.6			
16'	thymolmethyl ether				

1) Location: Kowakae, Higashiosaka-shi, Osaka.

2) 外間宏三, 日化, 87, 265 (1966).

より酸性部、フェノール性部および中性部に分けると、大部分は中性部よりなり他は僅少であった。

これらの各部について成分検索を行なった結果、精油成分として既知成分の γ -テルピネンなど 7 成分の他に今回新たに少量成分として、ミルセン、 α -テルピネン、1,8-シネオール、テルピノール、3-ヘキセン-1-オール、1-オクテン-3-オール、酢酸リナリル、酢酸ボルニル、 β -エレメン、テルピネン-4-オール、 β -カリオフィレン、ボルネオール、フムレン、 α -酢酸テルピニル、 α -テルピネオール、 δ -カジネン、ネロール、 γ -カジネン、 β -ビスボレン、パルミチン酸、オレイン酸、リノール酸、カルバクロール、チモールの 24 成分の存在を明らかにした。このうち主成分は Table I に示すように γ -テルピネンであり、カーアチー種ヒラミレモンの葉の精油成分は、モノおよびセスキテルペン系炭化水素のようなテルペノイド成分より主に構成されていることを確認することができた。

実験の部

試料油の採取 奄美大島に産するカーアチー種ヒラミレモンの葉 8 kg を 2 月上旬に採集し、生のまま細断後、水蒸気蒸留し、留出液をエーテル抽出して油分 42.4 g (収率 0.53%) を得た。得られた油分の定数は n_D^{25} 1.4816, d_4^{25} 0.8612, $\alpha_D^{25} + 0.89^\circ$, 酸価 2.3, ケン化価 4.1 であった。

試料油の検索 この油分 30.0 g は 5% 炭酸ナトリウム溶液、5% 水酸化ナトリウム溶液にて常法により処理し、酸性部 0.1 g, フェノール性部 1.3 g および中性部 27.9 g に分離した。

得られた 3 部の成分検索および同定はガスクロマトグラフ (以下 GLC と略記) を用いて標準試料との保持時間 (以下 t_R と略記) を比較して成分化合物を推定し、追加法を行なった。また、つぎに示した方法でカラムクロマトグラフィーを行ない、溶出分離した留分を GLC 分取し、IR (赤外線吸収スペクトル), mass spectrum, NMR (核磁気共鳴スペクトル) などの機器分析によって確認した。

中性部の分離 中性油 9.0 g は内径 25 mm のガラス管に吸着体として、活性アルミナ (300 メッシュ) を高さ 30 cm まで充テンしたカラムを用いて展開した。展開剤として n -ヘキサン、ベンゼン、酢酸エチル、メタノールの順に各 120 ml を用いて溶出を行なった。各部は 12 ml ずつ 10 本の試験管にわけ、溶剤はアスピレーター減圧下、窒素気流中で除去した。

Fig. 1 は中性部のガスクロマトグラムである。

n -ヘキサン溶出部 Fig. 1 にみられる GLC のピーク No. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 17, 18, 21', 23, 24', 24'', が検出され、このうちピーク No. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 10, 21' については、それぞれ t_R , IR がともに標準試料と一致し、No. 1: α -ピネン, No. 2: β -ピネン, No. 3: ミルセン, No. 4: α -テルピネン, No. 5: リモネン, No. 6: 1,8-シネオール, No. 9: p -シメン, No. 10: テルピノール, No. 21': フムレンであることを確認した。なおピーク No. 8 については外間²⁾ が報告している γ -テルピネンであろうと推定し、標準試料を Birch³⁾ の方法により合成し、 t_R , IR および NMR で比較同定したところまったくの一致をみた。よってピーク No. 8 を γ -テルピネンと確認した。ピーク No. 17, 18, 23, 24'' については、それぞれ標準試料の β -エレメン, β -カリオフィレン, δ -カジネン, γ -カジネンと GLC により比較したところ t_R はよく一致し、各ピークをそれぞれ GLC 分取し、文献記載の IR,⁴⁾ mass spectrum⁵⁾ と比較し、その結果まったくの一致をみた。したがってピーク No. 17: β -エレメン, No. 18: β -カリオフィレン, No. 23: δ -カジネン, No. 24'': γ -カジネンであると決定した。つぎにピーク No. 24' については、この IR は 3080 cm^{-1} ($=\text{CH}_2$), 3020 cm^{-1} ($=\text{CH}-$), $1640, 890\text{ cm}^{-1}$ ($>\text{C}=\text{CH}_2$) の吸収がみられ、mass spectrum は m/e 204 (M^+ , 10.5%), m/e 189 (M^+-15 , 10.0%), m/e 69 [$\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, 100%], m/e 41 ($\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, 95.2%) のフラグメントを認め、 β -ビスボレンの IR⁴⁾ および mass spectrum⁵⁾ と一致した。

ベンゼン溶出部 唯一のピーク No. 16' が検出され、その IR は $1610, 1585, 1510\text{ cm}^{-1}$ に芳香核の吸収、 1250 cm^{-1} (芳香核, $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 850 cm^{-1} (芳香核孤立水素), 815 cm^{-1} (芳香核隣接二水素) の吸収がみられ、mass

spectrum では m/e 164 (M^+ , 38.1%), m/e 149 (M^+-15 , 100%), m/e 135 (11.0%), m/e 91 ( )

Fig. 1. GLC of the Neutral Part of the Essential Oil

condition: column PEG-20M 30%, 2.5 mm $\times$ 2.25 m, C.T. $80-180^\circ$ ($4^\circ/\text{min}$), 15 ml/min He

3) A.J. Birch, *J. Chem. Soc.*, 1944, 430.

4) J. A. Wenninger, R.L. Yates, M. Dolinsky, *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, 50, 1313 (1967).

5) M.G. Moshonas, E.D. Lund, *Flavour Ind.*, 1, 375 (1970).

21.0%), m/e 65 (4.0%) のフラグメントを認め、チモールメチルエーテルと推定し、 t_R および IR が標準試料とまったく一致したことから確認した。

酢酸エチル溶出部 ピーク No. 14, 15, 16, 17', 22, 22' が検出され、ピーク No. 15: リナリルアセテート, No. 17': テルピネン-4-オール, No. 22: α -酢酸テルピニル, No. 22': α -テルピネオールであることを t_R , IR がともに標準試料と一致したことから確認した。ピーク No. 14 については、この IR は $3300, 1150\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{OH}$), 3080 cm^{-1} ($=\text{CH}_2$), $990, 915\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1375 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$) の吸収がみられ、mass spectrum は m/e 154 (M^+ , 2%, m/e 139 (M^+-15 , 5%), m/e 136 (M^+-18 , 15%), m/e 121 ($\text{M}^+-18-15$, 28%), m/e 93 ($\text{M}^+-18-43$, 79%), m/e 71 (, 100%), m/e 69 (, 47%) のフラグメントを認めた。NMR (in CDCl_3) は τ : 8.70 (s, 3H,

$\text{CH}_3-\langle$), 8.37 (s, 3H, $\text{CH}_3-\langle$), 8.30 (s, 3H, $\text{CH}_3-\langle$), 4.95 (1H, $\text{H}_\text{H} \text{C}=\text{C} \langle \text{H}$), 4.83 (1H, $\text{H}_\text{H} \text{C}=\text{C} \langle \text{H}$), 4.05 (1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\langle$) のシグナルが検出され、これらから、リナロールと推定し、 t_R , IR および NMR が標準試料と一致したことから確認した。つぎにピーク No. 16 については、その IR は $2950, 1745, 1455, 1386, 1367, 1252, 1115, 1042\text{ cm}^{-1}$ に酢酸ボルニルの特性吸収が認められ、また NMR (in CDCl_3) では τ : 9.14 (s, 3H, $-\dot{\text{C}}-\text{CH}_3$), 9.10 (s, 3H, $-\dot{\text{C}}-\text{CH}_3$), 9.07 (s, 3H, $-\dot{\text{C}}-\text{CH}_3$), 7.91 (s, 3H, $\text{CH}_3-\text{COO}-$), 5.07 (m, 1H, $\text{CH}_3-\text{COO}-\dot{\text{C}}-\text{H}$) のシグナルが検出され、 t_R , IR および NMR が酢酸ボルニルの標準試料と一致した。

メタノール溶出部 ピーク No. 11, 12, 21, 24 の4個のピークが検出された。このうちピーク No. 21, 24 については t_R および IR が標準試料のそれぞれボルネオール, ネロールと一致したことにより認めた。ピーク No. 11 については、この IR は $3300, 1055\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{OH}$), 1680 cm^{-1} ($-\text{CH}=\text{CH}-$), 1375 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$) の吸収が認められ、NMR (in CDCl_3) では τ : 9.02 (t, 3H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.81 (q, 2H, $=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$), 6.32 (2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$), 4.50 (2H, $\text{H}_\text{H} \text{C}=\text{C} \langle \text{H}$) のシグナルが検出され、3-ヘキセン-1-オールの標準試料と t_R , IR および NMR で比較同定したところまったくの一致をみた。ピーク No. 12 については、この IR は 3350 cm^{-1} ($-\text{OH}$), 3080 cm^{-1} ($=\text{CH}_2$), $990, 925\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1380 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$) の吸収がみられ、また mass spectrum では親イオンがほとんどみられないが、 m/e 110 (M^+-18 , 2%), m/e 71 [$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2$, 10%], m/e 57 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{OH}$, 100%), m/e 43 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2^+$, 41%) のフラグメントを認め、NMR (in CDCl_3) では τ : 9.11 (t, 3H, CH_3CH_2-), 8.65 [m, 8H, $-(\text{CH}_2)_4-$], 8.36 (s, 1H, OH), 5.00, 4.81, 4.68 (2H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$), 4.38—3.82 (1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH} \langle$) のシグナルが検出され、村橋⁶⁾の方法にならって合成した1-オクテン-3-オールと t_R , IR および NMR で比較同定したところまったくの一致をみた。よってピーク No. 12 を1-オクテン-3-オールと確認した。

フェノール性部 ガスクロマトグラフで検討した結果、2個のピークが検出され、一つのピークはチモールであることを t_R , IR および mass spectrum 標準試料と一致したことから確認した。また他のピークについては、その IR は 3380 cm^{-1} ($-\text{OH}$), $1610, 1590, 1510\text{ cm}^{-1}$ (芳香核の吸収), 850 cm^{-1} (芳香核孤立水素), 810 cm^{-1} (芳香核隣接二水素) の吸収がみられ、mass spectrum は m/e 150 (M^+ , 40%), m/e 135 (M^+-15 , 100%), m/e 91 (, 20%) のフラグメントを認め、カルバクロールと推定し、標準試料と比較同定の結果、 t_R および IR がまったく一致した。

酸性部 酸性部はジアゾメタンでメチル化し、ガスクロマトグラフで検討した結果、3個のピークが検出され、それぞれバルミチン酸メチル, オレイン酸メチル, リノール酸メチルであることを t_R , mass spectrum が標準試料と一致したことから確認した。

標準試料 市販品、渡辺香料株式会社提供品および天然精油より分離したものを精留あるいは再結晶を行ない標準試料とした。

若干のものは合成法^{3,6)}によった。

機器分析 ガスクロマトグラフィーは柳本 G-8 型を使用し、酸性部、フェノール性部、中性部の検討には、それぞれ SE-30 5% (4 mm $\times$ 2 m), SE-30 30% (4 mm $\times$ 1.5 m), PEG-20M 30% (2.5 mm $\times$ 2.25 m, 4 mm $\times$ 3 m) を用い、測定温度は $80-180^\circ$, キャリヤガスはヘリウムを使用した。中性部の定量は各ピークの面積強度に、標準試料より求めたそれぞれの比感度を乗じて含量を求めた。赤外線吸収スペクトルは日本分光 IR-E 型を用い、食塩セル, KRS セルを使用した。核磁気共鳴スペクトルは日立 R-20 型 (60 MHz) を使用し、溶媒に CDCl_3 , CCl_4 を用い、TMS を内部標準とした。質量スペクトルは島津 LKB-9000 型 GC-MS を使用し、測定条件はイオン化電圧 $15, 70\text{ eV}$, イオン源温度 200° である。

謝辞 終わりにのぞみ、本研究に際し試料の採取に助力を得た西村隆敏, 宮下 豊, 山内 勇, 実験の一部を担当して下さったイー・イトニョの諸氏, および標準試料を提供していただいた渡辺香料株式会社に深謝します。

6) 村橋俊介, 理研報, 16, 548 (1937).