

コセンダングサ及びオオブタクサの精油成分

The Constituents of Essential Oils from *Bidens pilosa* L. and *Ambrosia trifida* L.

作 田 芳 次

Yoshitsugu SAKUDA

(昭和62年11月11日 受理)

The essential oils from leaves of Kosendangusa (*Bidens pilosa* L.) [I] and Oobutakusa (*Ambrosia trifida* L.) [II] have been studied. The constituents were separated by means of elution and preparative gas chromatography and were identified by GC (t_R), MS and IR. GC analysis of the oil from [I] showed as the main components, four monoterpene hydrocarbons (10%-mainly limonene), two monoterpene alcohols (2%-mainly borneol), eight sesquiterpene hydrocarbons (73% -mainly germacrene-D and β -caryophyllene) and seven sesquiterpene alcohols (11%-mainly T-muurolol and α -cadinol). The main components of the oil from [II] were analogous to those from [I] except that the main sesquiterpene alcohol was germacra-4 (15), 5, 10 (14)-trien-1-ol.

1 緒 言

キク科植物の成分研究の一環として、先にオオオナモミ (*Xanthium canadense* Mill.)¹⁾及びメナモミ (*Siegesbeckia pubescens* Makino)²⁾の精油成分を検索した。オオオナモミの葉部の精油からはグアイアン骨格をもったアルコールとエポオキシド他10種のテルペノイドと16種のアルカンと同定し、根部の精油からは2種の新グアイアノリド³⁾を単離し、殺蛆効果があることを報告した。またメナモミの葉部の精油からはコパボルネオール他14種のテルペノイドと10種の三重結合をもった C₁₆ 及び C₁₈ のアルデヒドとアルコールを検出した。

標題のコセンダングサ (*Bidens pilosa* L.) とオオブタクサ (*Ambrosia trifida* L.) は、何れも帰化植物で日本の野原に広く自生するキク科の一年草⁴⁾である。これら、2種のキク科植物の精油成分を検索しメナモミの精油成分との比較を試みた。

センダングサ (*Bidens*) の成分研究については、Bohlmann ら⁵⁾により *B. graveolens* からゲルマクレン-D、スパチュレノール、ジヒドロミルセン等のテルペノイドの他 C₁₄、C₁₇ のアセチレン化合物及びオイゲノール誘導体が検出されている。ブタクサ (*Ambrosia*) については、各種のセスキテルペンラクトン⁶⁾が検出され、これらについての Chemotaxonomy 的な総説⁷⁾がある。

2 実 験

2・1 精油とその成分の分離

コセンダングサは高知市内の空地で、オオブタクサは高知県香北町の物部川河川敷で採集した。何れも9月中旬～10月初旬、開花前の生葉を水蒸気蒸留し、留出物をジクロロメタンで抽出して各精油を得た。

ついで精油をシリカゲルカラム (ワコーゲルC-200) を用いてカラムクロマトグラフィ (LC)

を行い、ヘキサン、酢酸エチル-ヘキサン混合溶媒 (vol% : 3, 5, 10, 20, 30, 50) 各100 ml で順次溶出し、約 30 ml ずつ20のフラクションに分画した。各フラクションはさらに LC, 分取GC により各成分を単離した。単離した成分については MS, IR の各スペクトルを測定し、分離できなかった成分については、GC-MS 及び GC の保持時間 (t_R) の標品との比較により同定した。

2・2 機器分析

各種データは次の機器を用いて測定した。

GC : 島津 GC-7A 型を用い、2%OV-1-クロモソルブ W (60~80メッシュ, 3.2 mm ϕ \times 2.1m), カラム温度80~250 $^{\circ}$ C (昇温5 $^{\circ}$ C/min) で稼動し、定量にはこれに積算計 (島津クロマトパック) を接続して行なった。GC 分取は島津 GC-5A 型を用い5%OV-1 カラムで行なった。

IR : 島津 IR-27S 及び IR-G2 液膜法

MS : 島津 GC-MS 9000 及び JEOL JMS-H-100 型を用い、加速電圧5.0kV, イオン化電圧20eV, 1%OV-1-クロモソルブ W (60~80メッシュ, 2mm ϕ \times 1m) カラムで測定した。

3 結果と考察

各精油のガスクロマトグラムを Fig-1 に示す。両者のガスクロマトグラムは類似している。ピークNo.は両者に共通な成分が同じNo.になるように付した。

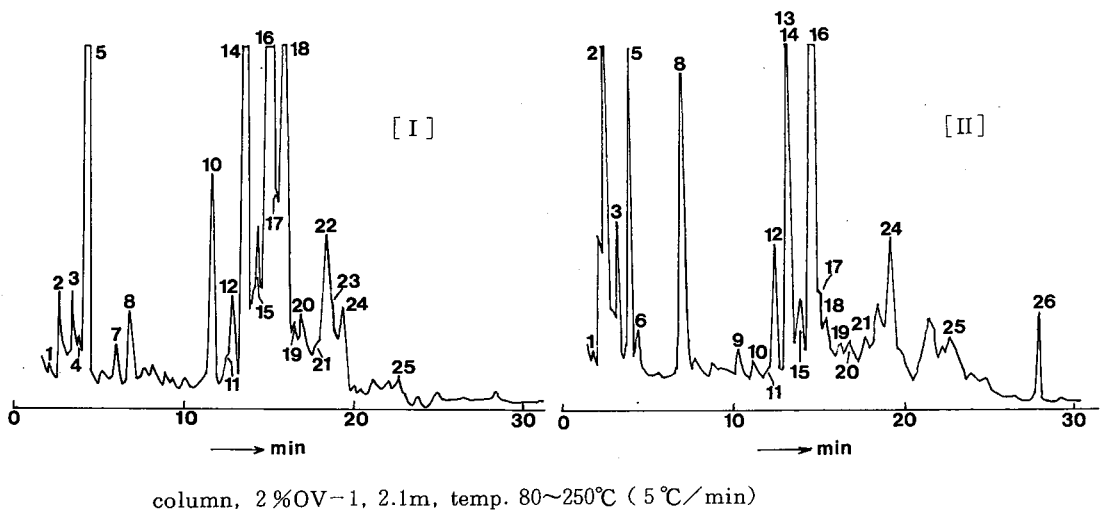


Fig.-1 Gas chromatograms of essential oils from *Bidens pilosa* L. [I] and *Ambrosia trifida* L. [II]

3・1 炭化水素

LC のフラクション1～6のヘキサン分画及び3%酢酸エチル-ヘキサン分画にはピーク2～6, 10～18が溶出した。標品のGCの t_R 及びMS⁸⁾, IR^{9,10)}の比較から, ピーク2, α -ピネン; 3, β -ピネン; 4, p -サイメン; 5, リモネン; 6, オシメン; 10, δ -エレメン; 11, α -コパエン; 12, β -エレメン; 13, β -ブルボネン; 14, β -カリオフィレン; 15, α -フムレン; 16, ゲルマクレン-D; 17, r -ムロレン; 18, δ -カジネンと同一した。

3・2 アルコール

LC のフラクション10～13 (10%酢酸エチル-ヘキサン分画) からピーク7～9, 19, 22が, フラクション14, 15 (20%酢酸エチル-ヘキサン分画) からピーク20～23が, フラクション16, 17 (30%酢酸エチル-ヘキサン分画) からピーク1, 24, 26が, フラクション20 (50%酢酸エチル-ヘキサン分画) からピーク25が溶出した。

ピーク1, 19, 26: 標品のGCの t_R , MSの比較から, ピーク1, *cis*-3-ヘキセン-1-オール¹⁰⁾; 19, ネロリドール¹⁰⁾; 26, フィトール¹¹⁾と同一した。

ピーク7～9, 21～23: MS, IR及びGCの t_R の比較から, ピーク7, リナロール¹⁰⁾; 8, ボルネオール¹⁰⁾; 9, 酢酸ボルニル¹⁰⁾; 21, スパチュレノール¹³⁾; 22, T-ムロロール¹¹⁾; 23, α -カジノール¹¹⁾と同一した。

ピーク20: 無色油状 MS m/z (%) 220 (M^+ , 48), 205 (30), 202 (20), 177 (40), 163 (50), 159 (100), 145 (55), 131 (50). IR cm^{-1} 3400 ($-OH$), 3080, 1650, 885 ($>C=CH_2$), 1380, 1365 ($-CH<\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$).

ピーク24: 無色油状 MS 220 (M^+ , 20), 202 (30), 177 (32), 159 (100), 109 (30), 93 (32). IR 3350 ($-OH$), 3070, 1643, 890 ($>C=CH_2$), 1385, 1370 ($-CH<\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$), 980 ($H>C=C<\begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix}$).

ピーク25: 無色油状 MS 238 (M^+ , 10), 220 (100), 202 (30), 177 (60), 159 (60), 121 (60), 107 (55). IR 3400, 1010, 1075 ($>CH-OH$), 3080, 1645, 895 ($>C=CH_2$), 1390, 1375 ($-CH<\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$).

ピーク20, 24, 25のスペクトルデータは糸川等¹³⁾がセリ科のヤブジラミ (*Torilis japonica*) から検出した, Fig.-2の化合物(1)～(3)のスペクトルデータと直接比較してよく一致した, 従ってピーク20は(1), 24は(2), 25は(3)と決定した。

化合物(1)～(3)はこれらの精油の主成分であるゲルマクレン-DからFig.-2に示した経路で生合成されると考えられている¹³⁾。

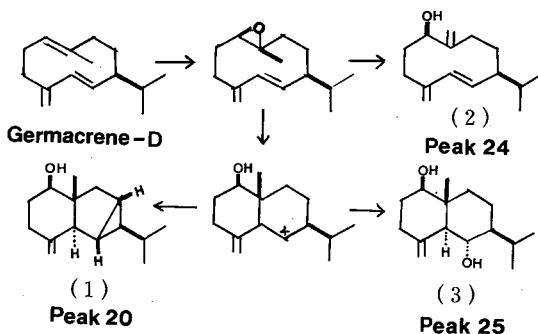


Fig.-2 Structure of Peak 20, 24, 25.

3・3 精油の組成

精油成分を LC, GC 分取により分離し, 機器分析により成分の検索を行った. その結果を Table-1 に示す.

Table-I Composition of Essential oils from *Bidens pilosa* L.[I] and *Ambrosia trifida* L.[II]

Peak No.	Identified compounds	Contents (%)		Identification method		Peak No.	Identified compounds	contents (%)		Identification method	
		I	II	MS	IR			I	II	MS	IR
1	<i>cis</i> -3-Hexen-1-ol	+	+	○		14	β -Caryophyllene	10.4	6.8	○	○
2	α -Pinene	1.3	2.9	○		15	α -Humulene	3.5	1.9	○	○
3	β -Pinene	0.9	1.7	○		16	Germacrene-D +	44.9	49.2	○	○
4	<i>p</i> -Cymene	+	/	○		17	γ -Muurolole			○	
5	Limonene	7.5	4.5	○		18	δ -Cadinene	9.8	0.5	○	○
6	Ocimene	/	0.6	○		19	Nerolidol	0.8	0.4	○	
7	Linalol	0.7	/	○	○	20	(1)	2.0	0.7	○	○
8	Borneol	1.3	6.8	○	○	21	Spathulenol	+	0.6	○	○
9	Bornylacetate	/	0.9	○	○	22	T-Muurolol +	5.5	/	○	○
10	δ -Elemene	3.2	0.4	○		23	α -Cadinol	/	/	○	○
11	α -Copaene	+	+	○		24	(2)	1.7	5.0	○	○
12	β -Elemene	1.6	3.0	○	○	25	(3)	0.7	2.5	○	○
13	β -Bourbone +	/	/	○	○	26	Phytol	/	2.4	○	

+:trace

コセンダングサの精油はモノテルペン炭化水素9.7% (主としてリモネン), セスキテルペン炭化水素73.4% (主としてゲルマクレン-D, β -カリオフィレン及び δ -カジネン), モノテルペンアルコール類2.0% (主としてボルネオール), セスキテルペンアルコール10.7% (主としてT-ムロロール及び α -カジノール) 及び微量の *cis*-3-ヘキセン-1-オールを含み, オオブタクサはそれぞれ9.7%, 61.8%, 7.7%, 9.2%及び微量の *cis*-3-ヘキセン-1-オールとフィトール2.4%を含んでいる. 何れの精神もゲルマクレン-D を主成分とし, オオブタクサには δ -

カジネンの含有量が少なく、T-ムロロール、 α -カジノールの存在が認められなかった以外は、両者の化学成分、粗成は類似している。

センダングサ属 (*Bidens*) とメナモミ属 (*Siegesbeckia*) とは植物分類学的に近い植物とされているが¹⁵⁾、メナモミ (*S. pubescens*) の精油成分²⁾もゲルマクレノ-D、 δ カジネンを主成分とし、これから生合成されるセスキテルペンアルコール (2), (3), T-ムロロール、 α -カジノールを含んでいる等、精油のテルペノイドの化学組成もコセンダングサ (*B. pilosa*) のそれと類似している。

終わりに各種スペクトルデータを送って頂いた、名城大学薬学部丹羽正武教授、東京薬科大学糸川秀次教授に深く感謝いたします。また実験に協力して下さいました氏原真知、岡田千幸、香川美紀、木村麻子、横田瑞枝の皆様にお礼申し上げます。

文 献

- 1) 作田芳次, 田原敏恵, 油化学, 31, 151 (1982).
- 2) 作田芳次, *ibid.*, 36, 668 (1987).
- 3) T. Tahara, Y. Sakuda *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 1861.
- 4) 長田武正 “原色日本帰化植物図鑑”, 保育社 (1976) p. 50, p.83.
- 5) F. Bohlmann, M. Ahmed, R.M. King, H. Robinson, *Phytochemistry*, 22, 1281 (1983).
- 6) J.C. Oberti, G.L. Silva, V.E. Sosa, P. Kulanthaivel, W. Herz, *ibid.*, 25, 1355 (1986).
- 7) H. Yoshioka, T.J. Mabry, B.N. Timmermann, “Sesquiterpene Lactones”, University of Tokyo Press (1973) p.85.
- 8) E. Stenhagen, S. Abrahamsson, F.W. McLafferty, “Registry of Mass Spectral Data” John Wiley & Sons (1974).
- 9) J.A. Wenniger, R.L. Yates, M. Dolinsky, *J. Assoc Official Anal. Chemist*, 50, 1313 (1967); *ibid.*, 53, 949 (1970).
- 10) 湯川泰秀・伊東楸 “テルペンスペクトル集成”, 広川書店 (1973).
- 11) A. Karim, B. Karlson, T. Norin, *Tetrahedron*, 1981, 425.
- 12) S. Yamamura, M. Niwa, M. Ito, Y. Saito, *Chemistry Lett.*, 1982, 1681.
- 13) R.C. Bowyer, P.R. Jefferies, *Chem. Ind. London*, 1963, 1245.
- 14) M. Niwa, M. Izuchi, S. Yamamura, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 4043; H. Itokawa, H. Matsumoto, S. Mihashi, *Chem. pharm. Bull.*, 31, 1743 (1983); *Chemistry Lett.*, 1983, 1253.
- 15) 北村四郎・村田源・堀 勝 “原色日本植物図鑑” 草本編 [I], 保育社 (1976) p.18.

(高知女子大学 名誉教授)