

始

3

臺灣總督府中央研究所工業部報告

第一五一號

植物精油の發生學的研究 第一報
薄荷生體內に於ける精油生成の順序

藤田 安二

Biogenetical Studies of Essential Oils. I
Biogenesis of Japanese Peppermint Oil

by

Yasuji Fujita

Report No. 151 of the Department of Industry, Government Research Institute,
Formosa, Japan 1935

臺灣總督府中央研究所工業部

昭和十年八月



植物精油の發生學的研究 第一報*

薄荷生體內に於ける精油生成の順序

藤 田 安 二

テルペンの發生系統學 *Terpene biogenetics* と言ふ様な言葉が許され得るならば、それは植物體內に生産される精油が、如何なる物質から、如何なる様式にしたがつて生じ、且つ變化されて行くかと言ふ方面の問題であらねばならぬ。

薄荷油は本邦産精油として最も重用なるもの、一つであつて、その成分に關しては既に多くの研究あり、又生體の生育が極めて速かであつて、刈取時期に關しても相當の試験を了りたる状態にあり、これ等の考察に最も適當なものであると信ずる。

即ちこゝに薄荷油中に存する諸成分の發生の經路を尋ねて、テルペン發生の起源に遡らんとする所以である。

植物精油の大部分が C_{10} , C_{15} , C_{20} 等 C_5 單位の倍數の炭素を有する事は精油の生産が C_5 の單位を以て、主としてはじまる事を示すのは當然であつて Ruzicka 等¹⁾ は Isoprene unit を主張し、この主張は既知 Terpene の構造を合理的に説明するのみならず、Sesquiterpene, Diterpene の構造決定に多くの寄與をなした。植物界のみならず動物界に於ても Isoprene unit²⁾ は廣く存在し、Phytol, Carotinoid, Vitamin-A 等多くの物質の骨格をなす。しかれどもなほ Isoprene が何物より、如何なる様式にしたがつて生産されるかは全く不明であつて、單なる一つの假説に過ぎないのである。

Aschan 等³⁾ は Terpene の母體として等しく Isoprene を考へ、このものは Acetaldehyde と Acetone との Aldol 様縮合によつて生じると説くけれども、これ等のものから Isoprene を生じ、Isoprene が重合したる Terpene が先づ生體內に生じる事は Charabot⁴⁾ の數々の研究によつても不合理であつて、著者が先年シトロネラ草について行つた實驗⁵⁾ に於ても、或はボンカン果皮の精油について行つた實驗⁶⁾ によつても、等しく生體内の精油は先づ Aldehyde,

※ 本文の要旨は昭和九年十二月 日本學術協會 第十四 臺北に於て發表したものである。

1) Ruzicka: Konst. Zusan. Sesquiterp., 1928 46.

2) Bogert: Chem. Rev. 10 (1932) 265

Heilbron: J. Soc. Chem. Ind. 1931 977 R.

3) Aschan: Chem. Z. 49 (1925) 689, Ann 461 (1928) 13.

4) 例へば Parry's Cyclopaedia Perfum. 563 參照

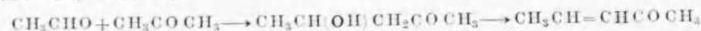
5) 藤田: 日化 53 (1932) 656.

6) 池田、藤田: 日化 51 (1930) 350.

Alcohol, Ester 等を以て始まり、このもの、脱水其他の作用によつて Terpene hydrocarbon が最後に出来て来る事は明かであつて、この事よりしても Isoprene が生体内に先づ生じると言ふ説は合理的でない。

SINGLETON⁷⁾ はすべてのテルペン化合物が Acetone と Acetaldehyde の縮合によつて生じると主張するけれども、これは Acetone と Acetaldehyde から一頓にしてテルペン化合物が出来ないかぎり多くの意味はない。

又 Acetone と Acetaldehyde の縮合も實際には次の如く Ethylidene-acetone にいたる可能性が極めて多いのである。⁸⁾



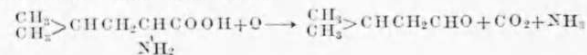
これに反し FRANCISCONI, ASTENGO 等⁹⁾ は Isoamylalcohol を精油の根元と考へるのであつて、Isoamylalcohol が酸化されて Isovaleraldehyde となり、Aldol condensation を起して Isocitronellal となり、次に Rhodinol, Citronellal, Geraniol 等となり、Geraniol より Rhodinol, Citronellol, Linalol, Citral 等を生じ、脱水、加水、酸化、還元等によつて多くの Terpene を生成すると説くのである。

この説の強味は Isoprene が未だ天然に発見せられざるに反し、Isoamylalcohol, Isovaleraldehyde, Isovaleric acid 等は既に多くの精油中に発見されてゐる事である。

しからばこれ等の物質は如何なるものから生じたのであらうか。これが著者のこゝに述べ様とする處である。

植物体内に於ける同化作用の生産物なる糖類が生体内に於て行ふ第一段の Metabolism は根から来る窒素源を用ふる蛋白の合成である。これ等の蛋白は生體の生育にともなつて再び分解されてアミノ酸となる。¹⁰⁾ テルペン化合物はこゝに生じるアミノ酸の第二次分解によつて生じるものと思へるのが最も至當であると著者は考へる。¹¹⁾

實際蛋白の分解によつて最も普通に生産されるものは Leucine であつて、このもの、分解は直に Isovaleraldehyde を與へるのである。



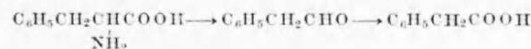
- 7) SINGLETON: J. Soc. Chem. Ind 1931 989 R.
SMEDLEY: J. Chem. Soc. 99 (1911) 1627.
8) CLAISEN: Ber. 25 (1892) 3164, Ann. 306 (1899) 322
WOHL, MAAG: Ber. 43 (1910) 3284.
9) FRANCISCONI, MANFREDI, ASTENGO: Atti. Congresso. naz. chim. pura applicata 1923 396, C. A. 1924 3404.
ASTENGO: Riv. ital. ess. profum. 7 (1925) 5, C. A. 1925 2727
FRANCISCONI: Riv. ital. ess. profum. 10 (1928) 83, 92, 11 (1929) 78, C. A. 1929. 4244.
10) Kostychev's Chemical Plant Physiology 1931 296
THOMAS: Plant Physiology 2 (1927) 55, 67, 109, 245.
CHESNALL: Biochem. Jour. 16 (1922) 344, 18 (1924) 387 参照
11) COHN: Kiechstoffe 1924 46.
LEHMANN: Nature 124 (1929) 946 参照

この反應は EHRLICH 等¹²⁾ によつて十分證明された處であつて、最近にいたり、赤堀氏¹³⁾ によつてアミノ酸が糖類の存在によつて容易に酸化されて Aldehyde を生ずる事が見出された事は生體反應として誠に興味ある事實である。

即ち Leucine の如きアミノ酸が生体内に存する、實際には複雑なる第三者の作用によつて容易に反應を起して中間に Isovaleraldehyde を經て、直に Aldol 縮合を起してテルペンの骨格を作り、生体内の状態に従つて次第にその生體に特有なる精油を與へるのであると著者は考へる。

精油中に屢存在する Isovaleraldehyde の如きものは寧ろこの縮合反應をのがれたる中間生成物の殘存であつて、等しく精油中に発見せらる、Isoamylalcohol, Isovaleric acid の如きはこの Isovaleraldehyde のカニザロ反應によつて生じたものであるに過ぎない。¹⁴⁾

今迄に薄荷油中に證明されたる諸成分は次表の如くであるが、Phenylacetic acid¹⁵⁾ の如きものは當然同じくアミノ酸なる Phenylalanine から生じたものと思へるべきであつて¹⁶⁾ 他に多くの考へ方は無い。



第一表 薄荷油に證明されたる諸成分

Formic acid	Acetic acid	Phenylacetic acid
Isovaleraldehyde,		Isovaleric acid
Menthol,	Neomenthol,	p-Menthene
Menthone,	Isomenthone,	Piperitone, Pulegone
Pinene	Camphene,	Limonene
Caryophyllene,		Sesquiterpene alcohol
Caproic acid,	α-β-Hexenic acid,	β-γ-Hexenol
Pelargonic acid,		Ethylamylcarbinol

精油の根元などと言ふ問題の解決は正規のテルペン化合物の成分よりも、むしろ精油中の混在物から、よりよく證明される筈であつて精油中に発見されるあらゆる成分は一様に意義がある筈である。

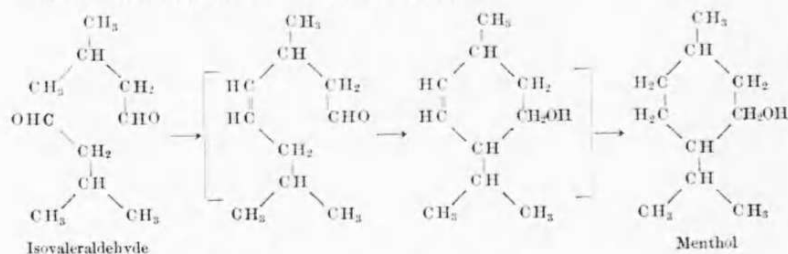
- 12) EHRLICH: Biochem. Z. 2 (1907) 52, Ber. 45 (1912) 1006.
NEUBAUER, FROMMERZE: Z. Physiol. Chem. 70 (1911) 326.
13) 赤堀: 日化 52 (1931) 606, 839.
14) FRANCISCONI 等は Isoamylalcohol の方をむしろ精油の根元と考へるけれども。
15) 篠崎、長澤: 大工試報 昭和4年5月 第10回5號、工化 32 (昭和四年) 582, 大工試報 昭和5年 第11回 第9號
WALBAUM, ROSENTHAL: Jubiläum's berichte Schimmel & Co. 1929 205
16) EHRLICH: Ber. 40 (1906) 1947 参照

Formic acid, Acetic acid 等も等しく Glycine, Alanine 等のアミノ酸から全く同様にして生成されたものと見る事が出来るのである。

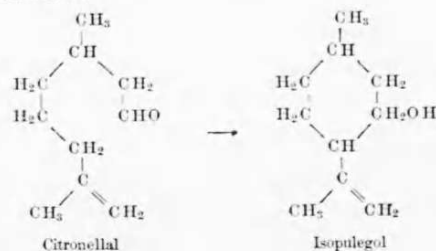
さて KREMERS¹⁷⁾ は米國產薄荷の精油生成關係を Citral を經過する多くの過程によつて示し、READ¹⁸⁾ はすべての精油は Geraniol を經過して生ずべき事を主張する。¹⁹⁾

成程多くの生育の速なる植物の精油中には Geraniol を含む事多く、著者²⁰⁾ がシトロネラ油に就いて觀察した處によつてもこの考へは正當であるけれども、すべての植物の精油がすべて同一の根元から同一の行程を取つて生産されるとは決して考へる事が出来ぬ。精油生成様式は植物固有の要因に従つて異なるべきが當然であつて、同一物質より生ずるにしても植物にしたがつてその様式を異にする筈である。薄荷油の如き Menthone, Menthol が 90% 以上を占むる精油がなほかつこの精油中に全く存在せざる Citral, Geraniol 等の多くの階程を經過して生ずると考へるのは誤りである。

著者はこの生成様式を直に次の如きものと推定する。²¹⁾



この Chain aldehyde より Cyclic alcohol にいたる反應こそは、Citronellal より Isopulegol を生ずる反應と全く同様である。²²⁾



17) KREMERS: J. Biol. Chem. 50 (1922) 31.

18) READ: J. Soc. Chem. Ind 48 (1929) 786 R.

19) KREMERS も READ も Acetone と Acetaldehyde とより β -Methylcrotonaldehyde を生じこのものの縮合によつて Terpene の骨格を作ると考へてゐる。

20) 藤田: 日化 53 (1932) 650.

21) FRANCESCONI: Riv. Ital. del ess. Prof. 10 (1928) 33 参照

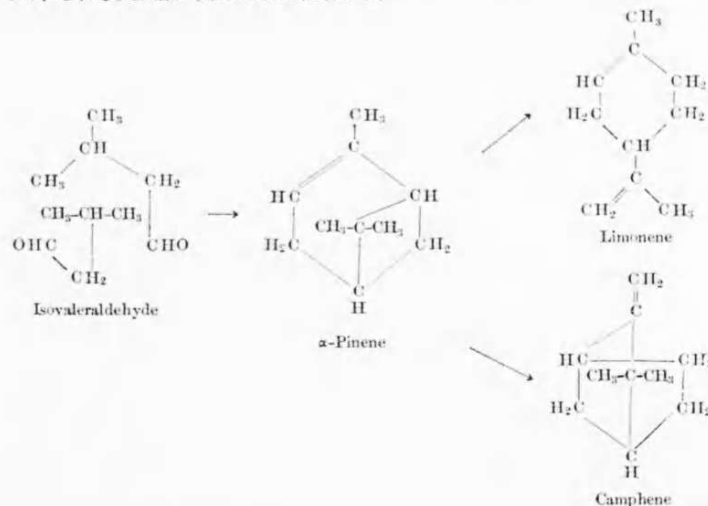
22) LAVIE: BI [3] 21 (1899) 1024) は Citronellal は長く放置する事によつても既に Isopulegol となる事を見た。

Menthone, Pulegone, Piperitone, p-Menthene 等²³⁾ は Menthol より變化するものとして容易に説明し得るけれども、 α -Pinene, Camphene, Limonene 及び, Caryophyllene²⁴⁾ 等の Sesquiterpene は Menthol 系より生じたものと見るのは甚だ困難である。

Camphene, Limonene 等は α -Pinene より變化したものと考へるは極めて合理的であつて、實驗室に於ける證明²⁵⁾ さへそろつてゐるけれども、これ等のものが p-Menthene の如きものから生じると考へるのは實驗室では勿論の事、生体内でもなほ困難であると信ずる。

著者は Pinene, Caryophyllene の如き Bicyclic Compound は生体内に存在する生成の要因に従つて Isovaleraldehyde の如き同一要素から、Menthol, Menthone の如きものが生じる場合とや、異つた状態の下に、直に Bicyclic compound にまで生成されるものであると考へるのであつて、これ等のものが Hydrocarbon としてのみ存在して、Alcohol 其他として存在しないのはこれ等の生成初期と考へらるべき Bicyclic alcohol が不安定であつて、そのまゝ、残留する可能性が少き爲めであらう。

即ち Leucine の分解によつて生ずる Isovaleraldehyde が直に Cycloaldehydization を起すのであつて、これを便宜上かりに次の如く説明する。²⁶⁾



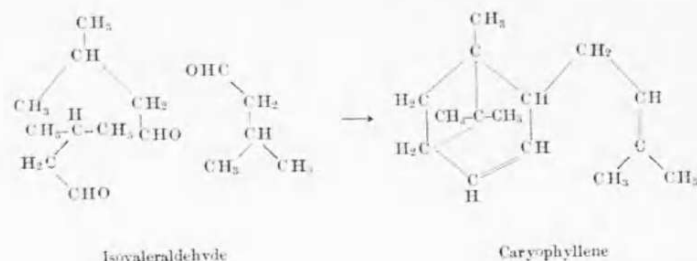
23) GILDEMEISTER: Äth. Öl Bd III (1931) 839.

平尾: 日本精油化学 1932 104 参照

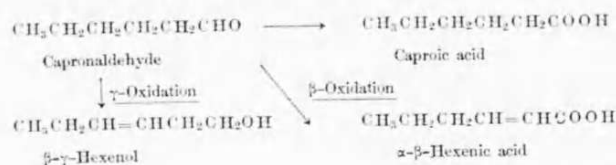
24) DANCAN, SHORT: J. Soc. Chem. Ind. 50 (1931) 198 T.

25) 藤田: 日化 55 (1934) 1

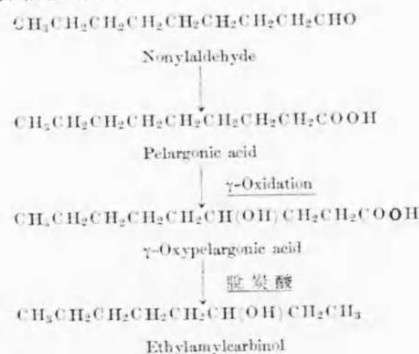
26) 松科植物の精油の大部を占むべき Pinene の如きものが生体内に於て順々として Chain terpene を經過して合成される筈がない。著者は確證内に於ける Camphor の生成にあつてもこの意見をもつてゐる。何が生じるかはその生体固有の要因によつて定まるのである。



この外薄荷油中に證明されたる Caproic acid²⁷⁾, α - β -Hexenic acid²⁸⁾, β - γ -Hexenol²⁹⁾等は同様に Capronaldehyde から生じたものとして説明し得られ、



Pelargonic acid³⁰⁾, Ethylamylcarbinol³¹⁾ の如きものは Nonylaldehyde から次の如くして生じたものとして容易に説明される。



27) 篠崎、長澤：大工試報 昭和5年 第11回 第9號

28) WALBAUM, ROSENTHAL: loc. cit.

29) 篠崎、長澤：loc. cit.

WALBAUM: J. pr. chem II 96 (1919) 245.

30) 篠崎、長澤：loc. cit.

31) SCHIMMEL & Co. Schimmel Ber. April 1912 100.

篠崎、長澤：loc. cit.

この事によつても DAKIN 等³²⁾の主張する β -Oxidation の外に、 γ -Oxidation³³⁾の生體反應として重要な所以を知る事が出来る。

Capronaldehyde はすでに Eucalyptus globulus の精油中に發見せられ、Nonylaldehyde は Lemongrass oil, Iris oil, Cinnamon oil, Rose oil, Mandarin oil 等多くの精油中に發見されてゐるけれども、これ等の Aldehyde が等しく Amino-aenantic acid, Amino-capric acid の如きアミノ酸から生じたと考へるのはなほ十分明かではない。何となればこの兩アミノ酸はなほ天然に發見せられないからである。

近來高級脂肪酸の Biosynthesis に就てはや、異論がある様であるが、直接糖類から生ずるにしても、或はアミノ酸を経過して生ずるにしても、いづれにするも未だ單なる想像に過ぎない。

これ等の事實からすれば少くとも中間にアミノ酸を假定する事は出来るのであつて KOSTYCHEV³⁴⁾も明かに Fatty acid はアミノ酸から生ずるか、或は又蛋白合成に際して糖類からアミノ酸にいたる際の不完全變化の生産物と考へてゐるのである。

これにて薄荷油成分のすべての説明を了る事になる。以上述べた處を表示し、一括すれば次の様である。

第二表 薄荷油諸成分の發生系統

Proteins	1. Glycine	→	Formaldehyde	→	Formic acid
	2. Alanine	→	Acetaldehyde	→	Acetic acid
				→	Acetate
			Pulegone	→	Piperitone
			Menthone	→	p-Menthene
			Menthol	→	Menthylacetate
Proteins	3. Leucine	→	Isovaleraldehyde	→	Isovaleric acid
			α -Pinene	→	Caryophyllene
			Camphene	→	Limonene
	4. Phenylalanine	→	Phenylacetaldehyde	→	Phenylacetic acid
	5. (Amino-aenantic acid)	→	Capronaldehyde	→	Caproic acid
			β - γ -Hexenol	→	α - β -Hexenic acid
	6. (Aminocapric acid)	→	Nonylaldehyde	→	Pelargonic acid
				→	Ethylamylcarbinol

32) DAKIN: J. Biol. Chem. 4 (1908) 91, 221, 56 (1923) 43.
Oxid. Reduc. in Animal body 1922 34.

33) CLUTTERBUCK, RAPER: Biochem. Jour. 19 (1925) 385.

CAHN, HURTLEY: Biochem. Jour. 11 (1917) 164.

34) KOSTYCHEV: Kostychev's Chem. Plant Physiology 1931 336.

本表によつて氣付かる、事實は薄荷生體内の變化が酸の生成、二重結合の生成等すべて酸化的方向に進む事である。従つて主成分なる Menthol がまづ他の成分に先だつて生ずる事を知り得るのであるが、この問題はなほ決定し得ないのであつて、これは生育の初期より生育のをはりに到るまでの、各階段に於ける精油成分の變化を調べる事によつて知る事が出来る。

臺灣産薄荷につきては著者これを行ふ所存であつて、しかる後はじめて生育に對する氣候の影響、生育地方の差異の精油に對する影響等を合理的に説明する事が出来るのであると信する。³⁵⁾

結 論

以上によつて著者は精油の發生に關し次の如き結論を得ようとするものである。

1. 植物體内に於ける精油は生體の生育に伴ふ蛋白の分解によつて生じた各種のアミノ酸の分解によつて生じる Aldehyde から生じるものと考へる。
2. 精油の大部分なるテルペン化合物は Leucine より出来る Isovaleraldehyde の縮合によつて生成される。
3. 精油を生成すべきアミノ酸の種類はその植物に従つて各異つたものであつて、唯一のものではない。
4. 精油成分の大部分が Isovaleraldehyde の如きものより生じたりとして説明し得るのは Leucine の如きアミノ酸が最も多量に、廣く生産される可能性が大きい爲めである。
5. 精油生成の様式はすべての植物について各異なるべきであつて、全く同一の様式に従つて生産されるものではない。
6. しかし同一の植物體內にあつては全く異なる成分も、ほぼ同様な機構の下に生成さるべきであつて全く相反する機構が共存する筈はない。

(昭和八年三月十五日 臺灣總督府中央研究所工業部に於て)

附 記

Biogenetics なる言葉は最近にいたり HALL 氏³⁶⁾ によつて用ひらるゝに到つた。同氏は Biogenetics in the Terpene Series なる題の下にテルペン化合物の一つの Systematic grouping の試みを示した。

35) 篠崎：日本學術協會報告 5 (昭和四年) 297 参照

36) HALL: Chem. Rev. 13 (1933) 479.

昭和十年八月十五日印刷

昭和十年八月十七日發行

臺灣總督府中央研究所

刊 刷 人 眞 川 首

臺北市大正町二丁目三十七番地

刊 刷 所 株式會社 臺灣日日新報社

臺北市大正町四丁目三十二番地

終