中国産ガムテレピン油中の高沸点部成分

笠 野 雅 信*・松 原 義 治*

* 近畿大学理工学部応用化学科 (東大阪市小若江 3-4-1)

High-boiling Constituents of China Gum Terpentine

Masanobu KASANO* and Yoshiharu MATSUBARA*

* Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology,
Kinki University (Kowakae Higashiosaka-shi)

High-boiling fractions of China gum terpentine have been investigated. The following compounds were shown to be present; α -longipinene, longicyclene, β -ylangene, longifolene, β -caryophyllene, α -humulene, β -humulene, δ -cadinene, γ -cadinene, calamenene, dihydrocaryophyllene-5-one, longi- β -fenchylalcohol, caryophylla-4 (12), 8 (13)-dien-5 α -ol, caryophylla-3,8 (13)-dien-5 α -ol, and caryophylla-3,8 (13)-dien-5 β -ol.

1 緒 言

テレピン油の成分については長沢ら^{1),2)}が島根県産のテレピン油モノテルペン成分について検討し報告している。しかし現在生産されている天然精油中けた外れに生産量の大きいテレピン油の高沸点成分について、最近、ほとんど検討されていない。

著者らはファインケミカルズ合成原料として特に重要であり、貴重な天然資源であるテレピン油の成分を明確にし、有効な利用途を喚起する目的で中国産ガムテレピン油中の高沸点部成分について検討した。

高沸点部のうちセスキテルペン炭化水素部においては20%も存在する β -カリオフィレンをはじめ10成分すべてを確認した。またセスキテルペンアルコール及びオキソ化合物の検出に当たっては、生合成経路から考え、含有するセスキテルペン炭化水素が酸化された生成物の存在を予見して、まずセスキテルペン炭化水素部中、主成分として含有しているロンギホレン、 β -カリオフィレンの穏やかな酸化反応生成物(四酢酸鉛酸化生成物^{3),4)}及びクロロ置換酢酸による水和反応生成物^{5),6)}のMSスペクトルを測定し、それらと中国産テレピン油高沸点部セスキテルペンアルコール及びオキソ体部のMSスペクトルと同定される5種の成分の存在を認めた。今回著者らが存在を認めた5種の成分については正確を期するためGLC分取し、IR, NMRスペクトルを測定したところそれぞれ既知標品と同定された。

2 実 験

2.1 試料の調製

中国産ガムテレピン油高沸点部を蒸留によりセスキテルペン炭化水素部 (bp 94°C/2 mmHg) とセスキテルペンアルコール及びオキソ体部 (bp 120~130°C/1 mmHg) に分離した。セスキテルペン炭化水素部のうち主成分(1), (4) 及び(5) についてはマクマホン式精留塔で減圧下精留により単離し、微量成分については精留で含有量を上げたのち分取 GLC(PEG 6000, 4 m, カラム温度150°C, キャリヤーガス H_2 1 kg/cm²) で分離した。

2.2 機器分析

IR は KBr, 日本分光-IRA-2 型-回折格子赤外分光光度計, NMR は日立-Perkin-Elmer R-20 B 型, MS は加速電圧 3500 V, イオン化電圧 20 eV, 島津 LKB 9000 ガスクロマトグラフィー-質量分析計を使用した。

2.3 ジヒドロカリオフィレン-5-オン (19)

MS (m/e); 220(8), 205(12), 123(44), 121(62), 110(44), 109(72), 107(76), 106(48), 105(48), 96(46), 95(80), 94(40), 93(100), 91(48), 83(34), 82(40), 81(56), 79(76), 69(68)

IR (cm⁻¹); 1716(C=O), 3075, 1635, 894(=CH₂), 1380, 1365(C(CH₃)₂)

NMR($\delta_{ppm}^{CDCl_3}$); 0.99(s, 6H, C(CH₃)₂), 1.13(d, 3H, CH₃, J=3 Hz), 4.81, 4.91(two s, 2H, =CH₂)

2.4 ロンギ- β -フェンチルアルコール (26)

mp 81~82°C

MS(m/e); 222(9), 207(49), 204(48), 189(38), 119(66), 109(62), 107(40), 95(91), 85(100), 81(37), 69(31)

IR(cm^{-1}); 3380, 1042(OH), 1380, 1365($\text{C}(\text{CH}_3)_2$)
 NMR($\delta_{\text{ppm}}^{\text{CDCl}_3}$); 0.82(*s*, 3 H, CH_3), 0.85(*s*, 3 H, CH_3), 0.91(*s*, 6 H, $\text{CH}_3 \times 2$), 1.43
 (br. *s*, 1 H, OH), 1.80~2.10(*m*, 1 H, $>\text{CH}-$), 3.68~3.81(*m*, 1 H, CHOH)

2・5 カリオフィラ-4(12), 8(13)-ジエン-5 α -オール (31)

MS (*m/e*); 220(7), 205(10), 158(20), 148(23), 136
 (100), 135(28), 131(27), 121(23), 109
 (27), 107(30), 93(30), 91(30), 81(23),
 69(32)

IR(cm^{-1}); 3350(OH), 3065, 1638, 1630, 885($=\text{CH}_2$)

NMR($\delta_{\text{ppm}}^{\text{CDCl}_3}$); 1.00(*s*, 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.85(*s*,
 1 H, OH), 3.85~4.09(*m*, 1 H, CH
 OH), 4.69(*s*, 2 H, $=\text{CH}_2$), 4.85,
 4.96(*m*, 2 H, $=\text{CH}_2$)

2・6 カリオフィラ-3,8(13)-ジエン-5 α -オール (32)

MS (*m/e*); 220(10), 205(15), 202(18), 187(49),
 149(46), 135(51), 133(49), 131(67),
 123(85), 121(51), 109(67), 107(80),
 105(62), 95(62), 93(100), 91(51), 81
 (82), 79(46), 69(44)

IR(cm^{-1}); 3400(OH), 3070, 1635, 892($=\text{CH}_2$), 1385,
 1368($\text{C}(\text{CH}_3)_2$)

NMR($\delta_{\text{ppm}}^{\text{CDCl}_3}$); 0.98(*s*, 3 H, CH_3), 1.01(*s*, 3 H,
 CH_3), 1.63(*s*, 3 H, CH_3), 4.78(*s*,
 2 H, $=\text{CH}_2$), 4.85~4.99(*m*, 1 H,
 CHOH), 5.18~5.61(*m*, 1 H, $-\text{CH}=\text{}$)

2・7 カリオフィラ-3,8(13)-ジエン-5 β -オール (33)

MS (*m/e*); 220(12), 205(21), 202(24), 159(44),
 149(71), 146(41), 135(62), 133(50),
 131(82), 123(59), 121(71), 119(42),
 109(88), 108(53), 107(94), 106(41),
 105(77), 95(71), 93(100), 92(71), 91
 (62), 81(71), 79(56), 69(50)

IR(cm^{-1}); 3350(OH), 1639, 895($=\text{CH}_2$)

NMR($\delta_{\text{ppm}}^{\text{CDCl}_3}$); 0.98(*s*, 3 H, CH_3), 1.03 (*s*, 3 H,
 CH_3), 1.60(*s*, 3 H, CH_3), 4.50~
 4.84(*m*, 1 H, CHOH), 4.42, 4.67
 (*m*, 2 H, $=\text{CH}_2$), 5.45(*t*, 1 H, $-\text{CH}=\text{}$,
 $J=7.5\text{ Hz}$)

3 結果及び考察

試料とした中国産ガムテレピン油はアルカリ処理を行
 いフェノール部とカルボン酸部を除去して得られる中性

部からモノテルペン部を蒸留で除去して得られる高沸点
 部を減圧下精留して、セスキテルペン炭化水素部とセス
 キテルペンアルコール及びオキソ体部に分離した。高沸
 点部のうち 65% を占めるセスキテルペン炭化水素部の
 ガスクロマトグラムは Fig.-1 に示した通りである。セ
 スキテルペン炭化水素部の主成分 (1), (4) 及び (5) は

Fig.-1 Gaschromatogram of sesquiterpene hydrocarbon part.

マクマホン式精留塔で減圧下精留により単離し、微量成
 分は精留で含有量を上げたのち GLC で分取し、既知標
 品の IR, NMR, MS スペクトルと比較してそれらの構
 造を決定した。その結果は Table-1 に示した。

Table-1 Components of sesquiterpene hydrocarbon part.

No	Compound	%	Method of identification
1	α -Longipenene	8	IR, NMR, MS
2	Longicyclene	4	IR, NMR, MS
3	β -Ylangene	3	IR, NMR, MS
4	Longifolene	65	IR, NMR, MS
5	β -Caryophyllene	20	IR, NMR, MS
6	α -Humulene	Tr.	IR, NMR, MS
7	β -Humulene	Tr.	IR, NMR, MS
8	δ -Cadinene	Tr.	GLC, MS
9	γ -Cadinene	Tr.	GLC, MS
10	Calamenene	Tr.	GLC, MS

Fig.-2 にセスキテルペンアルコール及びオキソ化合
 物部のガスクロマトグラムを示した。ガスクロマトグラ
 ムには (11)~(33) の 23 本のピークが認められ、各成
 分の MS スペクトルを測定し、その MS スペクトルと
 ロンギホレン, β -カリオフィレンの四酢酸鉛酸化及びク
 ロロ置換酢酸による水和反応で得た反応生成物の MS ス
 ペクトルとを比較した。その結果、23 成分中 5 成分の
 みを確認した (Table-2)。(19) の MS スペクトルは β -
 カリオフィレンの四酢酸鉛酸化⁴⁾で得たジヒドロカリオ
 フィレン-5-オンと同定された。またその IR, NMR ス
 ペクトルは β -カリオフィレンの四酢酸鉛酸化で得た 化
 合物のそれらと一致したことからジヒドロカリオフィレ
 ン-5-オン (19) と確認した。

(26) の MS スペクトルには $M^+ 222$ が認められる。

Fig.-2 Gaschromatogram of sesquiterpene alcohol and ketone part.

Fig.-3

そのほかのフラグメントイオンもすべて田中ら⁵⁾がロンギホレンの水和反応で単離、構造決定したロンギフェンチルアルコールと同定される。IR スペクトルには OH, C(CH₃)₂ の吸収が見られ、NMR スペクトルには CH₃(δ 0.82, s), CH₃(δ 0.85, s), CH₃×2(δ 0.91, s), OH(δ

1.43, br. s), >CH-(δ 1.80~2.00, m), CHOH(δ 3.68~3.81, m) が見受けられる。また C₍₃₎ 位の立体化学を明らかにするため Eu(dpm)₃ によるコンタクトシフトを測定した (Table-3)。その結果, C₍₇₎-CH₃ と C₍₂₎-CH₃ のコンタクトシフトの比較より C₍₇₎-CH₃ の方が C₍₂₎-CH₃ より OH と近距離にあることが判明した。また C₍₄₎-CH₃ が OH とかなり近距離にあることもわかった。これらの事実を考慮し、分子モデルの解析を行い OH が β -配置であることを認めた。

(31) の MS スペクトルは β -カリオフィレンの四酢酸鉛酸化で得たカリオフィラ-4(12), 8(13)-ジエン-5 α -オールと同定された。その IR 及び NMR スペクトルも β -カリオフィレンの四酢酸鉛酸化で得た化合物のそれらと一致したことからカリオフィラ-4(12), 8(13)-ジエン-5 α -オール (31) と決定した。また, (31) は Ohloff⁷⁾ が β -カリオフィレンの光酸化で得た化合物と同定され, 林ら⁸⁾ が若狭湾及び山陰海岸に主として分布しているわかさはまぎくの精油から単離し, Wakasaenseol と命名している。

(32) 及び (33) の MS スペクトルも β -カリオフィレンの四酢酸鉛酸化で得たカリオフィラ-3, 8(13)-ジエン-5 α -オール及びカリオフィラ-3, 8(13)-ジエン-5 β -オールと同定された。またその IR 及び NMR スペクトルもそれぞれ β -カリオフィレンの四酢酸鉛酸化で得た化合物と完全に一致したことから (32) はカリオフィラ-3, 8(13)-ジエン-5 α -オール (32), (33) はカリオフィラ-3, 8(13)-ジエン-5 β -オール (33) であると決定した。

Table-2 Components of sesquiterpene alcohol and ketone.

No	Compound	Method of identification	No	Compound	Method of identification
11	Unknown	—	23	Unidentify (M ⁺ 230)	MS
12	Unknown	—	24	Unidentify (M ⁺ 272)	MS
13	Unidentify (M ⁺ 220)	MS	25	Unknown	—
14	Unidentify (M ⁺ 220)	MS	26	Longi- β -fenchylalcohol	MS, IR, NMR
15	Unidentify (M ⁺ 220)	MS	27	Unknown	—
16	Unidentify (M ⁺ 220)	MS	28	Unidentify (M ⁺ 230)	MS
17	Unidentify (M ⁺ 220)	MS	29	Unidentify (M ⁺ 220)	MS
18	Unknown	—	30	Unidentify (M ⁺ 220)	MS
19	Dihydrocaryophyllene-5-one	MS, IR, NMR	31	Caryophylla-4(12), 8(13)-dien-5 α -ol	MS, IR, NMR
20	Unknown	—	32	Caryophylla-3, 8(13)-dien-5 α -ol	MS, IR, NMR
21	Unidentify (M ⁺ 220)	MS	33	Caryophylla-3, 8(13)-dien-5 β -ol	MS, IR, NMR
22	Unidentify (M ⁺ 220)	MS			

* M⁺ 220 and 222 are sesquiterpene alcohol or ketone

Table-3 Variation in the chemical shift for different protons of (26) (1×10^{-4} mol. in 0.5 ml of CDCl_3) with increasing concentration of $\text{Eu}(\text{dpm})_3$.

$\text{Eu}(\text{dpm})_3$ $\times 10^{-4}(\text{mol})$	$\delta \text{ ppm}(\Delta \text{Eu}(\text{dpm})_3)^{a)}$						
	$\text{C}(11)-\text{CH}_3$	$\text{C}(11)-\text{CH}_3$	$\text{C}(2)-\text{CH}_3$	$\text{C}(7)-\text{CH}_3$	$\text{C}(3)-\text{H}$	$\text{C}(4)-\text{H}$	$\text{C}(4)-\text{H}$
0	0.82	0.85	0.91	0.91	3.74	—	—
0.11	0.98(0.16)	1.05(0.20)	1.48(0.57)	1.53(0.62)	4.76(1.02)	—	—
0.21	1.24(0.42)	1.32(0.47)	2.04(1.13)	2.16(1.25)	6.52(2.78)	—	—
0.30	1.50(0.68)	1.56(0.71)	2.61(1.70)	2.78(1.87)	8.13(4.39)	3.87	4.77
0.41	1.72(0.90)	1.79(0.94)	3.15(2.24)	3.41(2.50)	9.62(5.88)	4.87	5.89
0.52	1.99(1.17)	2.01(1.16)	3.71(2.80)	4.04(3.13)	11.39(7.65)	6.06	7.10
0.62	2.27(1.45)	2.27(1.42)	4.28(3.37)	4.63(3.72)	12.99(9.25)	7.17	8.23
0.71	2.50(1.68)	2.51(1.66)	4.83(3.92)	5.28(4.37)	14.83(11.09)	8.32	9.41

a) $\Delta \text{Eu}(\text{dpm})_3$; $\delta \text{Eu}(\text{dpm})_3 - \delta \text{CDCl}_3$

以上、中国産ガムテレピン油高沸点部から 10 種のセスキテルペン炭化水素と 5 種のセスキテルペンアルコール及びケトン体を単離した。

1977 年 11 月、第 21 回香料、テルペン及び精油化学に関する討論会講演

(昭和 52 年 11 月 28 日受理)

文 献

- 1) 長沢 徹, 城代 進, 香料, 62 号, 53 (1961)
- 2) 長沢 徹, 城代 進, 香料, 63 号, 45 (1961)

- 3) 笠野雅信, 松原義治, 油化学, 27, 309 (1978)
- 4) 笠野雅信, 松原義治, 日化投稿中, “ β -カリオフィレンの四酢酸鉛酸化”
- 5) 田中清文, 湯川千代樹, 松原義治, 日化, 1976, 1247
- 6) 田中清文, 松原義治, 日化, 1976, 1883
- 7) K.H. Schulte-Elte, G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta*, 51, 494 (1968)
- 8) 島崎俊一, 内尾康人, 松尾昭彦, 中山 充, 林 修一, 香料, テルペンおよび精油化学に関する討論会講演要旨集, 19, 116 (1975)