ノ ー ト

中国産ガムテレピン油中の高沸点部成分 (その 2)

謝 博 進・松 原 義 治

近畿大学理工学部応用化学科 (東大阪市小若江)

High-boiling Constituents of China Gum Terpentine (Part 2)

Borjinn SHIEH and Yoshiharu MATSUBARA

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

High-boiling fraction of China gum terpentine have been investigated with GC-MS. The following compounds were shown to be present; dihydro-5-caryophyllen-one (13), isodihydro-5-caryophyllen-one (19), longicamphene hydrate (21), longicamphenilone (27), longi- β -camphenilaldehyde (30), longi- β -fenchyl alcohol (31), longiverbenone (32), T-cadinol (33), 5-cloven-ol (36), α -cadinol (37), 4 (12), 8 (13)-caryophylladien-5 α -ol (43), longi- α -nojigiku alcohol (44), longicyclenyl alcohol (45), 3,8 (13)-caryophylladien-5 α -ol (46), and 3,8 (13)-caryophylladien-5 β -ol (50).

Three sesquiterpenoid compounds (19, 21, and 36) had not previously been found in natural products.

1 緒 言

笠野ら¹⁾は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, セスキテルペン炭化水素として, α -ロンギピネン, ロンギシクレン, ロンギホレン, β -カリオフィレン, β -イランゲン, α -フムレン, β -フムレン, δ -カジネン, γ -カジネン及びカラメネンなどの 10 種を, セスキテルペンアルコール及びオキソ体として, ジヒドロ-5-カリオフィレノン (13), ロンギ- β -フェンチルアルコール (31), 4 (12), 8 (13) カリオフィラジエン-5 α -オール (43), 3,8 (13) カリオフィラジエン-5 α -オール (46) 及び 3,8 (13) カリオフィラジエン-5 β -オール (50) など 5 種のセスキテルペノイドを見いだしたと報告している。

今回, 著者らは引き続き中国産ガムテレピン油の高沸点部に少量成分として含有されている構造不明のセスキテルペンアルコール及びオキソ体について検索した。その結果, 笠野らがセスキテルペンアルコール及びオキソ体部から見いだした 5 種の化合物のほかに, 新たに 10 種のセスキテルペノイドの存在を GC-MS データより同定したので報告する。

2 実 験

2.1 試料の調製

実験試料とした中国産ガムテレピン油高沸点部は安原油脂工業 (株) より入手したもので, 常法のようにアルコール処理を行い, フェノール部とカルボン酸部を除去し

てからモノテルペン部を蒸留で留去して得た高沸点部 25 g を, 内径 5.2 cm のガラスカラムに吸着剤として 300 mesh の活性アルミナを高さ 64 cm まで充てんし, カラムクロマトグラフィーを行った。まずヘキサン 3 l を用いて溶出してからヘキサンを留去してセスキテルペン炭化水素部 13.9 g を得た。ついでセスキテルペン炭化水素部を除去した残部について, ヘキサン: エーテル; 95: 5, 90: 10 以後エーテルの含量を 5% ずつ増し, 溶媒を毎回 100 ml ずつを用いて溶出し, セスキテルペンアルコール及びオキソ体部を 20 の留分に分画して, 目的とする成分の濃度を高め, あるいは必要に応じてさらに分取 GLC (PEG 20 M, 10%, 4 m; カラム温度 150 °C; キャリヤーガス, H₂, 1 kg/cm²) を用いて成分比を上げて実験試料とした。

2.2 機器分析

GLC は PEG 20 M キャピラリーカラム (ϕ 0.28 mm $\times$ 20 m) 及び OV-101 キャピラリーカラム (ϕ 0.28 mm $\times$ 30 m) を装着した Yanaco-G 180 型ガスクロマトグラフ (FID) を用いて 60 $\rightarrow$ 190°C (昇温速度: 2°C/min) で分析した。

質量スペクトルは島津 LKB 9000 ガスクロマトグラフ-質量分析計を使用し, 加速電圧 3500 V, イオン化電圧 70 eV, イオン源温度; 270°C, トラップ電流; 60 μ A を用いて測定し, データ処理は GC-MS, PAC 300 D を用いた。

2.2.1 イソジヒドロ-5-カリオフィレノン (19)

MS (m/e): 220 (M^+ , 7.6%), 177(42.3), 123(30.2),

121 (34.8), 107 (43.2), 95 (55.9), 94 (34.2), 93 (30.5), 82 (33.0), 79 (42.7), 71 (100), 57 (32.0), 43 (56.1)

2・2・2 ロンギカンフェニヒドラート (21)

MS (m/e): 222 (M^+ , 83%), 207 (50.8), 204 (40.0), 189 (55.4), 161 (31.2), 121 (30.5), 119 (55.9), 109 (61.6), 108 (35.0), 107 (31.1), 95 (100), 85 (98.3), 81 (40.3), 69 (40.5)

2・2・3 ロンギカンフェニロン (27)

MS (m/e): 206 (M^+ , 100%), 176 (34.5), 174 (38.1), 163 (40.1), 147 (52.3), 145 (64.5), 134 (44.1), 109 (57.3), 108 (46.3), 107 (60.5), 95 (30.1), 94 (38.0), 93 (38.2), 82 (36.5), 81 (38.4)

2・2・4 ロンギ- β -カンフェニランアルデヒド (30)

MS (m/e): 220 (M^+ , 32.7%), 205 (56.9), 163 (33.4), 149 (39.2), 137 (49.5), 135 (80.9), 121 (40.1), 110 (40.3), 109 (100), 108 (46.5), 107 (65.0), 97 (33.1), 95 (68.3), 93 (31.5)

2・2・5 ロンギベルベノン (32)

MS (m/e): 218 (M^+ , 30%), 203 (31), 176 (30), 161 (41), 149 (33), 148 (100), 147 (69), 135 (54), 133 (31), 121 (40), 109 (38), 108 (35), 57 (35)

2・2・6 T-カジノール (33)

MS (m/e): 222 (M^+ , 5.9%), 204 (46.6), 164 (32.1), 161 (77.2), 121 (85.6), 109 (30.8), 105 (47.7), 95 (100), 93 (28.7), 81 (36.0)

2・2・7 5-クロベノール (36)

MS (m/e): 220 (M^+ , 2.2%), 205 (20.6), 187 (33.5), 162 (15.9), 161 (100), 119 (16.0), 105 (18.9), 91 (15.6)

2・2・8 α -カジノール (37)

MS (m/e): 222 (M^+ , 2.1%), 204 (39.2), 162 (18.5), 161 (100), 134 (18.8), 121 (21.3), 105 (32.1), 95 (27.8)

2・2・9 ロンギ- α -ノジギクアルコール (44)

MS (m/e): 220 (M^+ , 23%), 202 (80), 191 (54), 187

Table-1 High-boiling constituents of China gum terpentine.

Peak No.	Compound	%	M^+	Means	Rt ^{a)}	Peak No.	Compound	%	M^+	Means	Rt ^{a)}
11	C ₁₅ H ₂₄ O	1.37	220	GC-MS	1.26	36	Cloven-5-ol	2.09	220	GC-MS ^{b)}	1.84
12	C ₁₅ H ₂₄ O	1.44	220	"	1.29	37	α -Cadinol	1.66	222	" ^{b)}	1.89
13	Dihydrocaryophyllen-5-one	10.54	220	" ¹⁾	1.34	38	C ₁₅ H ₂₂ O	1.59	218	"	1.90
14	C ₁₅ H ₂₄ O	1.08	220	"	1.35	39	C ₁₅ H ₂₄ O	1.16	220	"	1.91
15	C ₁₅ H ₂₄ O	1.23	220	"	1.36	40	C ₁₅ H ₂₄ O	2.45	220	"	1.92
16	C ₁₅ H ₂₄ O	0.72	220	"	1.38	41	C ₁₅ H ₂₄ O	0.29	220	"	1.94
17	C ₁₅ H ₂₄ O	1.59	220	"	1.40	42	C ₁₅ H ₂₄ O	0.72	220	"	1.97
18	C ₁₅ H ₂₄ O	2.31	220	"	1.43	43	4(12), 8(13)-Caryophylladien-5 α -ol	1.66	220	" ¹⁾	1.99
19	Isodihydro-5-caryophyllenone	1.30	220	" ³⁾	1.46	44	Longi- α -nojigiku alcohol	1.30	220	" ³⁾	2.00
20	C ₁₅ H ₂₄ O	2.38	220	"	1.48	45	Longicyclenyl alcohol	1.44	220	" ³⁾	2.06
21	Longicamphene hydrate	2.96	222	" ³⁾	1.50	46	3,8(13)-Caryophylladien-5 α -ol	1.73	220	" ¹⁾	2.08
22	C ₁₅ H ₂₄ O	1.95	220	"	1.50	47	C ₁₅ H ₂₄ O	0.58	220	"	2.09
23	C ₁₅ H ₂₄ O	3.83	220	"	1.54	48	C ₁₅ H ₂₄ O	0.22	220	"	2.10
24	C ₁₅ H ₂₄ O	3.10	220	"	1.55	49	C ₁₅ H ₂₂ O	0.51	218	"	2.12
25	C ₁₅ H ₂₄ O	5.42	220	"	1.57	50	3,8(13)-Caryophylladien-5 β -ol	2.89	220	" ¹⁾	2.17
26	C ₁₅ H ₂₄ O	1.44	222	"	1.61	51	C ₁₅ H ₂₄ O	0.87	220	"	2.27
27	Longicamphenilone	7.58	206	" ⁴⁾	1.62	52	C ₁₅ H ₂₆ O	0.43	222	"	2.31
28	C ₁₅ H ₂₄ O	3.32	220	"	1.65	53	C ₁₅ H ₂₆ O	0.29	222	"	2.46
29	C ₁₅ H ₂₂ O	4.77	218	"	1.66	54	C ₁₅ H ₂₂ O	0.18	218	"	2.49
30	Longi- β -camphenilaldehyde	4.62	220	" ⁴⁾	1.77	55	C ₂₀ H ₃₂	0.87	272	"	2.57
31	Longi- β -fenchyl alcohol	3.61	222	" ¹⁾	1.78	56	C ₂₀ H ₃₂	0.87	272	"	2.61
32	Longiverbenone	0.36	220	" ³⁾	1.79	57	C ₂₀ H ₃₂	0.51	272	"	2.70
33	T-Cadinol	4.19	222	" ⁷⁾	1.80	58	C ₂₀ H ₃₂	1.66	272	"	2.77
34	C ₁₅ H ₂₄ O	0.58	220	"	1.81	59	C ₂₀ H ₃₂	1.26	272	"	2.84
35	C ₁₅ H ₂₄ O	0.72	220	"	1.82	60	C ₂₀ H ₃₂	0.36	272	"	2.87

Ratios of sesquiterpene hydrocarbon part 65%, sesquiterpene alcohol and oxocompound part 35%.

a) Relative retention times were given by relative values to 1-decanol used as an internal reference. 20m $\times$ 0.28 mm PEG 20 M column; temperature isothermal at 60°C for 1 min then programmed at 2°C/min to 190°C.

(96), 178 (40), 177 (45), 176 (52), 161 (92), 159 (84), 145 (65), 135 (46), 133 (82), 131 (79), 121 (58), 120 (47), 119 (72), 108 (62), 107 (100), 105 (79), 95 (54), 94 (71), 93 (55), 91 (81)

2.2.10 ロンギシクレニルアルコール (45)

MS (m/e): 220 (M^+ , 10%), 202 (86), 187 (100), 159 (75), 145 (60), 133 (45), 131 (74), 119 (48), 117 (34), 107 (49), 106 (38), 105 (62), 94 (42), 91 (58)

3 結果及び考察

実験試料とした中国産ガムテレピン油中の高沸点部はガムテレピン油を常法のようにアルカリ処理し、フェノール部とカルボン酸部を除去して得た中性部について、モノテルペン部を蒸留で留去し、ついでカラムクロマトグラフィーでセスキテルペン炭化水素部を除去して得たもので、そのガスクロマトグラムは Fig. 1 に掲げた

Fig. 1 Gaschromatogram of sesquiterpene alcohol and ketone part.

おりである。高沸点部はさらにカラムクロマトグラフィー及び GLC 分取を併用して高沸点部中の各成分の濃度を高めてから各種成分について OV-101, 30 m 及び PEG 20 M, 20 m のキャピラリーカラムを用いて GC-MS を測定した。

つぎに高沸点部中の各種成分の GC-MS と、中国産ガムテレピン油に含有しているセスキテルペン炭化水素類 (α -ロンギピネン, ロンギシクレン, ロンギホレン, β -カリオフィレン, δ -カジネン及び γ -カジネン) の四酢酸鉛酸化²¹⁻²³, 塩素化酢酸による水和反応^{24,25}及び極性非プロトン溶媒を用いる酸化反応²⁶などによって得られた立体構造の明確な多数のセスキテルペンアルコール及びオキソ体の GC-MS とを比較した。その結果は Table 1 に掲げたとおりで、笠野ら²¹が見いだしたジヒドロ-5-カリオフィレン (13), ロンギ- β -フェンチルアルコール (31), 4 (12), 8 (13)-カリオフィラジエン-5 α -オール (43), 3,8 (13)-カリオフィラジエン-5 α -オール (46) 及び 3,8 (13)-カリオフィラジエン-5 β -オール (50) など 5 種のセスキテルペンアルコール及びオキソ体のほか、新たに 10 種の化合物の存在を確認した。すなわちピーク (19) は β -カリオフィレンの四酢酸鉛

酸化²¹ で得られたイソジヒドロ-5-カリオフィレンと、ピーク (21) はロンギホレンの塩素化酢酸による水和反応²⁴ で得られたロンギカンフェンヒドレートと、ピーク (27) 及び (30) はロンギホレンの四酢酸鉛酸化²¹ で得られたロンギカンフェニロン及びロンギ- β -カンフェニルアルデヒドと、ピーク (44), (45) 及び (32) はロンギシクレン及び α -ロンギピネンの四酢酸鉛酸化^{21,22} で得られたロンギ- α -ノジギアルコール, ロンギシクレニルアルコール 及び ロンギベルベノンと、ピーク (33) 及び (37) は δ -及び γ -カジネンのモノクロ酢酸による水和反応²⁵ で得られた T-カジノール及び α -カジノールと、またピーク (36) は β -カリオフィレンの極性非プロトン溶媒を用いる酸化²⁶ で得られた 5-クロベノールとそれぞれ同定された (Fig. 2)。

Fig. 2 New compounds in China gum terpentine. The compounds were identified by comparing of GC-MS data with those of authentic samples.

(19), (21), (27), (30), (32), (33), (36), (37), (44) 及び (45) など 10 種の化合物は今回著者らが中国産ガムテレピン油に見いだした化合物であり、そのうち (19), (21) 及び (36) は著者らが初めて天然精油中にその存在を同定したセスキテルペンアルコール及びオキソ体である。

1979 年 10 月, 第 23 回香料・テルペン及び精油化学に関する討論会講演。 (昭和 55 年 10 月 9 日受理)

文 献

- 笠野雅信, 松原義治, 油化学, 27, 530 (1978)
- K. Yokoi, Y. Matsubara, Submitted in *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, "Oxidation of Longicyclene with Lead Tetraacetate."
- 横井勝美, 松原義治, 日化投稿中, α -ロンギピネンの四酢酸鉛酸化
- 笠野雅信, 松原義治, 油化学, 27, 309 (1978)
- 笠野雅信, 松原義治, 日化, 1978, 1170
- 田中清文, 湯川千代樹, 松原義治, 日化, 1978, 1247
- 田中清文, 湯川千代樹, 松原義治, 日化, 1978, 1024
- K. Yokoi, Y. Fujihara, Y. Matsubara, Submitted in *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, "Oxidation of Thuiopsene and β -Caryophyllene in Polar Aprotic Solvents"