ノ ー ト

9種のセスキテルペン炭化水素の水和反応
生成物について^{注1), 2)}

岩 室 一・謝 博進・炬 口 等・松原義治*

近畿大学理工学部応用化学科(東大阪市小若江)

Hydration Products of Nine Sesquiterpene Hydrocarbons

Hajime IWAMURO, Borjinn SHIEH, Hitoshi TAKENOKUCHI,
and Yoshiharu MATSUBARADepartment of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology,
Kinki University (Kowakae, Higashiosaka-shi)

The homogeneous mixtures of sesquiterpene hydrocarbons as β -caryophyllene (1), humulene (2), β - and γ -elemenes [(3) and (4)], α - and β -selinenes [(5) and (6)], thujopsene (7), longifolene (8) or α -cedrene (9), and acetic acid were passed through in glass tube packed with cation exchange resin at room temperature.

The hydration of (1) took place to give β -caryophyllene alcohol (10), dihydroneocloven-4 β -ol, and dihydrocloven-9 β -ol (12), along with isomerization products, neoclovene (1a) and clovene (1b). Humulol (13) was obtained by hydration of (2) in high selectivity. Only elemol (14) was obtained from (3) and (4). A similar hydration of (5) and (6) was found to afford three products, γ -eudesmol (15), α -eudesmol (16), and β -eudesmol (17). And also, the hydration of (7) gave widdrol (18), along with widdrene (7a), isowiddrene (7b), and β -chamigrene (7c). Compound (8) or (9) has no reaction to an offer.

* Studies on the Hydration of Terpenes. XVI.

1 結 言

従来、松原ら^{1)~3)}数種のモノテルペン炭化水素あるいはモノテルペンアルコールの強酸性陽イオン交換樹脂を用いる水和反応生成物について報告しているが、セスキテルペン炭化水素類の生成物についての報告は見えない。

セスキテルペンアルコールは天然精油の高沸点部の少量ないし微量成分として存在し、香料基材あるいは医薬、農薬などに用いられる生理活性物質として重要なものが多い。そこで著者らは天然精油高沸点部中の少量ないし微量成分同定試料あるいは香料基材として有用な試料の簡便な調製法開発を目的として本研究を行った。すなわち、 β -カリオフィレン、フムレン、 β -及び γ -エレメン、 α -及び β -セリネン、ツジョプセン、ロンギホレン及び α -セドレンなど9種のセスキテルペン炭化水素を求核溶媒(氷酢酸)に溶解し、室温で強酸性陽イオン

交換樹脂層を通過させて水和反応を行い、生成物の組成を明らかにした。

2 実 験

2.1 試料の調製

2.1.1 β -カリオフィレン (1): 薄荷油のセスキテルペン炭化水素部をマクマホン式精留塔で減圧下に精留して得たもの。bp 109~111°C/8 mmHg, d_4^{25} 0.8971, n_D^{25} 1.4988, α_D^{25} -10.8° (neat)。

2.1.2 フムレン (2): ホップ油のセスキテルペン炭化水素部を精留して得たもの。(2):(1)=72:28の混合物を使用した。bp 106~107°C/5 mmHg, d_4^{25} 0.9026, n_D^{25} 1.4993。

2.1.3 β -及び γ -エレメン [(3) 及び (4)]: 薄荷油の高沸点部より得たエレモール [α] $_D^{25}$, +2.4° (C=1.5, EtOH) を常法に従い、-5~0°C でピリジン中塩化チオニルで脱水し、(3) 及び (4) (61:39) の混合物を80%収率で得た。bp 120~130°C/7 mmHg, d_4^{25} 0.8874, n_D^{25} 1.4950, α_D^{25} +3.4° (neat)。

2.1.4 α -及び β -セリネン [(5) 及び (6)]: セレリーシード油を減圧下に精留して得たもの。(5):(6)=

注 1) この報文を“テルペン類の水和反応に関する研究(第16報)”とする。

注 2) 前報(第15報)、岩室 一、金子正彦、松原義治、日化、投稿中。

35 : 65, bp 85~120°C/16 mmHg, d_4^{25} 0.8695, n_D^{25} 1.4929, $[\alpha]_D^{25} +22.5^\circ$ (C=1.0, EtOH)。

2.1.5 ツジヨブセン (7) : ひば油の酸性部を取り除いてから減圧蒸留により採取したもの。bp, 118~120°C/10 mmHg, d_4^{25} 0.9316, n_D^{25} 1.5019, $[\alpha]_D^{25} -77.4^\circ$ (neat)。

2.1.6 ロンギホレン (8) : 米国産テレピン油高沸点部をマクマホン式精留塔で減圧下に精留して得たもの。bp 97~98°C/5 mmHg, d_4^{25} 0.9325, n_D^{25} 1.5025, $\alpha_D^{25} +21.5^\circ$ (neat)。

2.1.7 α -セドレン (9) : ケニア産セダーウッド油を減圧蒸留して, (9) と (7) の約 1 : 1 の混合物を得, この混合物に等モル量のモノクロロ酢酸を加え, 室温で 85 h かきまぜ, (7) をウィドロールに変えたのち, 減圧下に精留して得たもの。bp 110~112°C/10 mmHg, d_4^{25} 0.9303, n_D^{25} 1.4960, $[\alpha]_D^{25} -77.4^\circ$ (neat)。

2.2 水和反応

実験はすべて試料 3.0 g (0.015 mol) に氷酢酸 (試料が完全に溶解する量) を加え, 重合禁止剤 (BHT) を 30 mg 添加して, 強酸性陽イオン交換樹脂 (米国ローム・アンド・ハース社製アンバーリスト 15) 3.0 g を充てんしたガラス管中を室温で 3~4 ml/min の速度で流下させた。この操作を数回から数十回反復して得られる生成物を常法で加水分解してそれぞれの反応油を得た。ついでシリカゲルカラムクロマトグラフィーで炭化水素部とアルコール部に分けてから, 各生成物の GLC 保持値注 3) 及び GC-MS注 4) を測定し, 既知標品のそれらとの同定で各種生成物の構造を明らかにした。

3 結果及び考察

(1), (2), (3) 及び (4), (5) 及び (6), (7), (8) ならびに (9) の水和反応の結果を Table-1~5 に掲げた。(8) 及び (9) は各反応操作を 40 回繰り返しても GLC には反応生成物は認められず, いずれも原料回収に終わった。

Fig.-1 Nine sesquiterpene hydrocarbons.

注 3) PEG 20 M キャピラリーカラム (ϕ 0.28 mm×20 m), カラム温度 60~190°C (昇温: 2°C/min)

注 4) 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 (島津 LKB 9000 ガスクロマトグラフ-質量分析計)

Table-1 Hydration of β -caryophyllene (1).

Times	Ratio of products (%)							
	H.C.	(1a)	(1b)	(1)	Others	Alc.	(10)(11)(12)	Others ^{a)}
0	100	—	—	100	—	—	—	—
20	33	32	43	10	15	67	61 16 17	6

a) Others : Consist of several compounds.

(1a)^{a)} : neoclovene

(1b)^{a)} : clovene

(10)^{a)} : β -caryophyllen alcohol

(11)^{a)} : dihydroneocloven-4 β -ol

(12)^{a)} : dihydrocloven-9 β -ol

Table-2 Hydration of humulene (2)

Times	Ratio of products (%)					
	H.C.	(1)	(2)	Others	Alc.	(13) Others ^{a)}
0	100	28	72	—	—	—
10	49	3	96	1	51	88 12

a) Others : Consist of several compounds.

(13)^{a)} : humulol

Table-3 Hydration of β - and γ -elemenes [(3) and (4)]

Times	Ratio of products (%)					
	H.C.	(3)	(4)	Others	Alc.	(14) Others ^{a)}
0	100	61	39	—	—	
20	86	55	44	1	14	90 10

a) Others : Consist of several compounds.

(14)^{a)} : elemol

Table-4 Hydration of α - and β -selinenes [(5) and (6)]

Times	Ratio of products (%)					
	H.C.	(5)	(6)	Others	Alc.	(15)(16)(17) Others
0	100	35	65	—	—	—
20	50	17	24	59	50	45 16 26 13

a) Others : Consist of several compounds.

(15)^{a)} : γ -eudesmol

(16)^{a)} : α -eudesmol

(17)^{a)} : β -eudesmol

Table-5 Hydration of thujopsene (7)

Times	Ratio of products (%)							
	H.C.	(7)	(7a)	(7b)	(7c)	Others	Alc.	(18) Others ^{a)}
0	100	93	2	2	3	—	—	—
2	65	17	23	28	26	6	35	83 17

a) Others : Consist of several compounds.

(7a)^{a)} : widdrene

(7b)^{a)} : isowiddrene

(7c)^{a)} : α -chamigrene

(18)^{a)} : widdrol

Fig.-2 Hydration products of sesquiterpene hydrocarbons [(1)~(7)].

以上、セスキテルペン炭化水素と氷酢酸の混合溶媒を室温下陽イオン交換樹脂層を通過させて水和反応を行った結果、(8)及び(9)を除き、いずれも水和反応が生

起し、若干の選択性も見いだされた。今回使用した陽イオン交換樹脂は反復利用が可能であり、反応操作も簡単で従来法にみられない経済的にも有利な水和法と考えられる。

終わりに試料を御恵与頂いた高砂香料工業(株)に深謝致します。

1981年4月、日本化学会第43春季年会講演。

(昭和56年6月19日受理)

文 献

- 1) 松原義治, 田中清文, 齋 勝嗣, 有合化, **31**, 835 (1973)
- 2) 松原義治, 藤原敏正, 田中清文, 有合化, **31**, 924 (1973)
- 3) 松原義治, 田中清文, 今城 広, 剣宝正美, 有合化, **32**, 457 (1974)
- 4) 田中清文, 松原義治, 日化, **1976**, 1883
- 5) 金子正彦, 市野巳吉, 久木田明治, 松原義治, 日本化学会第41春季年会講演予稿集, **II**, 1011 (1980)
- 6) 田中清文, 松原義治, 日化, **1977**, 827