Rotundifolone の水素化アルミニウム・リチウム還元 diol の構造について*

(*Mentha rotundifolia* 精油の研究 第3報)

清水 純 夫 (信州大学農学部農産化学研究室)

昭和 32 年 6 月 10 日 受理

前報までにおいて、著者は *Mentha rotundifolia* 精油の主成分は、右旋性低融点物質で、 $C_{10}H_{14}O_2$ の分子式を有する新テルペンケトンであり“rotundifolone”と命名した⁽¹⁾。ついで rotundifolone の紫外線並びに赤外線吸収スペクトルによる研究の結果と rotundifolone の示す種々の反応から、本テルペンの化学構造は薄荷属精油としては珍らしく、1-methyl-4-isopropylidene-1,2-epoxy-cyclohexanone-3 という epoxide 構造 [I] を有するものであることを明らかにした⁽²⁾。

一方 1955 年 Chakravarti 等⁽³⁾は印度産スベアミント油から新テルペン $C_{10}H_{14}O_2$ を分離し、“mintglyoxal”と命名し、(a) 式の構造を推定した。然しながら mintglyoxal, その epoxide, epoxide から得られる diol の三物質の赤外線吸収スペクトルの吸収が、我々の rotundifolone 及びその相応誘導体のスペクトルと一致するので、mintglyoxal は rotundifolone と同一と考えられるが、glyoxal 構造は正しくない旨報告した⁽²⁾。彼等の報告にある mintglyoxal の諸性質は rotundifolone と多くの点で相似点を示すが、一方次の 3 点は全く異っている。

	FeCl ₃ 反応	semicarbazone の λ_{max}	LiAlH ₄ 還元 diol
(a) mintglyoxal	+	250 m μ (log ϵ 4.04)	m. p. 148°, [α] _D +109.8°
rotundifolone	—	273 m μ (log ϵ 4.12)	{ m. p. 145°, [α] _D -58.0° m. p. 85°, [α] _D +116.5°

其の後本年 5 月 Chakravarti から mintglyoxal 及びその誘導体を送ってもらい、両者の semicarbazone 及び水素化アルミニウム・リチウム還元 diol の混融の結果は全く融点降下を示さず、又彼等の diol と我々の diol との赤外線吸収スペクトルは第 1 図に示す様に全く一致した**。尚前記 3 つの相違点も著者宛の私信⁽⁴⁾において、彼等は再結晶の結果、彼等の報告した上記の性質は、誤りであって、我々と全く同一の性質を示すことを認めた。この結果 mintglyoxal の構造は誤りであることを確定した。

1956 年 Reitsema は米国产 *Mentha rotundifolia* 精油を研究し、rotundifolone と同一物質を分離し、我々とは別の方法で全く同一の構造式を提出した⁽⁵⁾。又 Reitsema はアルゼンチンの Fester 等⁽⁶⁾が *Lippia turbinata* 精油から分離した“lippione”が (b) 式を有すると述べたのに対して、lippione は rotundifolone と同一である

ことを指摘するとともに、Fester の (b) 式は誤りであることを明らかにした。尚 Reitsema は Pt を用いて rotundifolone の接触還元を行ったが、一定の還元物を得ることに成功しなかった。

著者は Pd-BaSO₄ を用いて還元を行い、1 モル当量の水素を吸収して得られる dihydro-rotundifolone の semicarbazone は Reitsema 及び Varnis が米国产 *Mentha sylvestris* 精油から分離した l-piperitone oxide⁽⁷⁾ の semicarbazone と混融して、融点降下を見ないこと、及び両者の紫外線吸収スペクトルが完全に一致することから⁽⁸⁾、dihydro-rotundifolone は l-piperitone oxide と同一であることが明らかとなり、rotundifolone の epoxide 構造が確実に証明されたのである。

Rotundifolone の水素化アルミニウム・リチウム還元物について、Reitsema は過沃度酸反応陽性の理由から 2,3-diol 構造を推定したが⁽⁶⁾、我々は rotundifolone [I] の水素化アルミニウム・リチウム還元物を水を用いて分

* On the Reduction Products of Rotundifolone with Lithium aluminum hydride
(Studies on the Essential Oil of *Mentha rotundifolia*, Part III)

By Sumio SHIMIZU (Laboratory of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, Shinshu University)

本報告は昭和 32 年 4 月 11 日における日本農芸化学会年次大会で講演し Bull. of Agric. Chem. Soc. of Japan, 21, 258 (1957) に速報として報告した。

** Rotundifolone の水素化アルミニウム・リチウム還元によって得られる diol のうち m. p. 85° の物質以外の赤外線吸収スペクトルについては既に報告した⁽²⁾。

第 1 図 Rotundifolone の水素化アルミニウム・リチウム還元 diol (m.p. 85°) (i), 及び印度産スベアミント油から同様の還元により得られた diol (m.p. 80°) (ii) の赤外線吸収スペクトル (Nujol)

解し得られる結晶性物質 m.p. 85° [II a] 及び m.p. 145° [II b] はともに $C_{10}H_{18}O_2$ の分子式を有する立体異性体であって、このものの Pd 還元により得られる [III a] 及び [III b] の両物質が過沃度酸反応が全く陰性であることから、[II a], [II b] に対し 1,3-diol 構造を与えた。この我々の見解は Reitsema の推定式と異なるので、この点を明らかにするため、実験を行った結果、下記に述べる反応から [II a], [II b] の構造は 1,3-diol 構造を有するものであることを再確認した。

尚 Macbeth 等⁽⁹⁾は *p*-menthane-2,3-diol の各種の立体異性体について詳細に報告しているが、我々の得た [III a], [III b] はいずれも、この報告にあるところの 2,3-diol の異性体に一致しない。

最近 Chatterjee 及び Majumdar⁽¹⁰⁾ は末端二重結合及び環外二重結合確認の目的に、過沃度酸が有望な試薬であるとの報告を行った。従って [II a], [II b] の様な環外二重結合を有する場合に、比較的高温において過沃度酸の消費が認められても、それは必ずしも α -glycol 基存在の証明と言えず、二重結合開裂を伴う反応であり得ることを検討すべきである。 α -glycol 基を有するか否かを更に確実に証明するには、[II a, b] の様な構造における二重結合を接触還元によって [III a, b] に導き、この物質について再び過沃度酸反応を試むべきである。我々の [III a], [III b] はともに過沃度酸反応は陰性であって、 α -glycol 基の存在は認められない。

更に [II'] の様な 2,3-diol 構造を有する場合においては、2つの水酸基は第二級アルコール基であるから、[II'] の水素添加によって得られる [III'] は次の図から明らかな様にクロム酸酸化によって diosphenol [IV'] を生ずべきである。この場合 [IV'] は塩化塩反応陽性であり、又 273 m μ に強い吸収が存在するから [IV'] が

第 2 図 [III b] のクロム酸酸化物 [IV] 及び [IV] の稀硫酸処理により得られる [V] の紫外線吸収スペクトル。
濃度 [IV] 12.1 γ /ml, [V] 12.4 γ /ml.

極く微量に生成しても之を検出することが出来る。従って [IV'] の生成を全く認めない場合には [II'] の様な 2,3-diol 構造は考えられない筈である。

さて [III a], [III b] のクロム酸酸化で得られる油状物 [IV] は 235 $m\mu$ に弱い吸収を示し、塩化鉄反応は全く陰性である。[III a], [III b] は 1,3-diol であって第 3 級アルコール基はクロム酸に酸化され難いので、1-hydroxy-methone [IV] を生ずるが、このものはクロム酸試薬の酸性溶液中において、一部脱水を起し、少量の piperitone を混ずるため 235 $m\mu$ に弱い吸収を示すものと考えられる。このことは [IV] を 10% の稀硫酸溶液中で逆流加熱することによって得られる油状物 [V] は第 2 図に示す様に 235 $m\mu$ の吸収が著しく強くなることから推定される。[V] の 2,4-dinitrophenylhydrazone は m. p. 118° 赤橙色の結晶で、日本薄荷油から分離した標準 *dl*-piperitone の 2,4-dinitrophenylhydrazone と混融して融点降下を認めず、又元素分析の結果もよく一致しているので、[V] が *dl*-piperitone であることを明らかにすることが出来た。

又 [V] の semicarbazone もメタノールに極めて難溶な結晶 (m. p. 214°) であって、標準 *dl*-piperitone の semicarbazone と混融して融点降下を示さない。

以上によって rotundifolone の水素化アルミニウム・リチウム還元によって得られる diol から *dl*-piperitone が合成されるものであることを示したが、この

ことは diol が 1,3-diol 構造であることを明らかにするのみでなく、rotundifolone の epoxide 構造を支持するものであり、又この epoxide の水素化アルミニウム・リチウム還元開裂は主として 1,3-diol を生成をするものであることを明らかにした。

尚 piperitone は還元により容易に menthol 及びその異性体を生成するので、本文に述べた反応は rotundifolone と menthol 類との関係を示すものとして、植物化学的見地からみても重要な意義を有するものと考えられる。

実 験 の 部*

1. Rotundifolone の水素化アルミニウム・リチウム還元 還元方法はさきに報告した⁽²⁾ と同一の方法により行った。[II a], m. p. 85°, $[\alpha]_D^{20} +116.5^\circ$ ($C=2$ in MeOH), [II b], m. p. 145°, $[\alpha]_D^{20} -58.0^\circ$ ($C=1$ in MeOH)。

2. 1-Hydroxy-menthol [III a] 及び [III b] の合成

(a) [II a] 1.00 g を Pd-BaSO₄ 0.50 g とともにメタノール中で接触還元すれば、180 ml (10°, 695 mmHg) の水素を吸収する。これは 1 当量の吸収に相当し、得られる物質は、右旋性のシラップで $[\alpha]_D^{10} +20.35$ ($C=1$ in MeOH), b. p. 125~135° (6 mmHg), n_D^{10} 1.4710, d_4^{10} 0.975, MR_D 49.307, この値は C₁₀H₂₀O₂ の diol としての計算値 49.23 とよく一致する。

(b) [II b] 0.12 g を Pd-BaSO₄ 0.20 g とともにメタノール中で還元を行うと、3 時間を要し、1 モル当量の水素を吸収する。反応生成物は少量の油分を混ずる結晶で、少量のエーテルで処理すると、エーテル難溶部か

* 本報告中の融点及び沸点は未補正值である。紫外線吸収スペクトルは Beckman D. U. spectrophotometer を用い、メタノール溶液で行った。赤外線吸収スペクトルは京都大学農学部農薬化学研究室において島津製ダブルビーム型赤外分光光度計を用いて行われ、又元素分析は京大三井研究室において行われた。

ら針状結晶が得られる。収量 50 mg. m. p. 165° で混融により既報⁽²⁾の dihydro-rotundifolone の水素化アルミニウムリチウム還元物と同一であることを知った。30 気圧, 60° の条件でラネーニッケル触媒を用い還元を行えば, m. p. 165° の diol の収量は殆んど定量的であった。[α]_D²⁰ -33.0° (C=0.96 in MeOH)。

3. 1-Hydroxy-menthol [III a, b] のクロム酸酸化による 1-hydroxy-menthone [IV] の合成及び [IV] の稀硫酸処理による dl-piperitone [V] の合成

(a) [III a] 2.00 g を重クロム酸カリ 1.0 g の 10% 稀硫酸溶液 10 ml とともに 50° にて 3 時間攪拌する。反応後エーテル抽出すれば 1.8 g の油状物 [IV] を得る。塩化鉄反応を示さず 235 m μ に弱い吸収を示す。[IV] の 120~130° (8 mmHg) 溜分は n_D^{20} 1.4570 であって、この部分 400 mg を 10% H₂SO₄ 溶液 10 ml と 4 時間逆流加熱した後、エーテル抽出をすれば油状物 [V] 300 mg を得る。[V] は 235 m μ に強い吸収を示し、稀硫酸処理による脱水反応が進行したものであることは第 2 図の紫外線スペクトル吸収から推定される。[V] の 100 mg をとり常法によりメタノール中で 2,4-dinitrophenylhydrazine と処理すれば、赤橙色の結晶を得る。メタノールから再結し m. p. 118° の結晶 50 mg 得る。分析値 C 57.70, H 6.30; C₁₆H₂₀O₄N₄ としての計算値 C 57.82, H 6.07% であって、この結果は C₁₆H₁₆O の 2,4-dinitrophenylhydrazone に一致し、又日本産薄荷油から分離した dl-piperitone の 2,4-dinitrophenylhydrazone⁽¹¹⁾ と混融して、融点降下を認めないことから [V] が dl-piperitone であることを確認した。[V] 200 mg を塩酸セミカルバザイド 200 mg を溶解したピリジン 3 ml に加えて 2 日放置すれば、m. p. 214° のメタノール難溶性結晶を得る。標準 dl-piperitone semicarbazone と混融して融点降下をみない。

(b) [III b] の結晶 0.35 g を重クロム酸カリ 0.60 g 及び 10% H₂SO₄ 液 10 ml とともに 50° において 2 時間反応せしめる。エーテル抽出物は、油状 [IV] であって、(a) の場合と同様に塩化鉄反応は陰性であり、235 m μ に弱い吸収を示す。この [IV] は前項と同様に 10% 硫酸溶液処理により dl-piperitone を生ずることは 2,4-dinitrophenylhydrazine 及び 235 m μ の強い吸収から確認した。

4. *p*-Menthane-2,3-diol の合成及びそのクロム酸酸化 *p*-menthane-2,3-diol [II'] は既報⁽²⁾の様に diosphenol を氷醋酸中で Pt により接触還元して得られる diol のうち、石油エーテル難溶性の結晶として分離する m. p. 78° の物質を用いた。本物質は過沃度酸反応陽性で、亜砷酸法で定量すれば 1 モル当量を消費し、Macbeth 等の $\pm$ cis-2-hydroxy-neomenthol⁽⁹⁾ に相当すると考えられる。本物質 100 mg を重クロム酸カリ 100 mg, 10% の硫酸溶液 5 ml とともに前項同様に 50° において酸化する。得られる油状物は塩化鉄反応陽性であり、紫外線吸収スペクトルは 273 m μ に極大吸収を示し diosphenol の生成を認めた (136 γ /ml のメタノール溶液で $\lambda_{\max}$ 273 m μ の吸光度 0.848 であった)。

摘 要

Rotundifolone の水素化アルミニウム・リチウム還元によって得られる diol の赤外線吸収スペクトルは、印度産スベアメント油主成分 mintglyoxal の同様処理による diol のそれと全く一致を示し、又両者の各種誘導体は混融によりそれぞれ融点降下を認めないので rotundifolone は mintglyoxal と同一であることを確認した。

又水素化アルミニウムリチウム還元によって得られる diol は、接触還元により 1-hydroxy-menthol を与え、このものはクロム酸酸化後稀硫酸処理により dl-piperitone を生ずることを明らかにした。この rotundifolone から piperitone の合成は、既報に述べた dihydro-rotundifolone が l-piperitone oxide である事実とともに Chakravarti 等の与えた mintglyoxal の cyclopropane 構造が誤りであることを示すものである。

終りに臨み本研究を行うにあたり終始御懇篤なる御指導を給りたる京都大学武居三吉教授、三井哲夫教授並びに中島稔助教授及び同研究室諸氏に厚く感謝の意を表する次第である。尚実験遂行に協力をせられた本学星野和美君に謝意を表す。又研究費の一部は文部省科学助成研究費によった。

(1) 清水純夫 : *Bull. of Agric. Chem. Soc. Japan*, 20, 84 (1956).

(2) " : 信州大学紀要, No. 6, 1~39 (1956); *Bull. of Agric. Chem. Soc. Japan*, 21, 107 (1957).

(3) K. K. Chakravarti, S. C. Bhattacharyya :

P. E. O. R., 46, 256 (1955).

(4) S. C. Bhattacharyya : Personal communication, May 5, 1957.

(5) R. H. Reitsema : *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5022 (1956).

(6) G. A. Fester, E. A. Martinuzzi, A. I.

- Riccardi : *Anales asoc. Quim. argentina*, 42, 43 (1954) ; C. A., 49, 3479 (1955).
 (7) R. H. Reitsema, J. Varnis : *J. Am. Soc.*, 78, 3792 (1956).
 (8) R. H. Reitsema : Personal communication, Sept. 16, 1956.
 (9) A. K. Macbeth, W. G. P. Robertoson : *J. Chem. Soc.*, 1953, 3512 ; 1954, 701.
 (10) A. Chatterjee, S. G. Majumder : *Anal. Chem.*, 28, 878 (1956).
 (11) 清水純夫 : 信州大学紀要, No. 4, 313 (1954).

パン酵母の性能に関する研究 (第 2 報)*

パン酵母の代謝能およびこれと生地膨脹能との関係について

佐藤友太郎, 田中康夫, 松下弘子 (農林省食糧研究所)

昭和 32 年 6 月 11 日 受理

著者らはここ数年にわたってパン酵母の性能, 特に生地膨脹能を中心として研究を行って来たが, 今なお未解決な点が多くパン酵母の性能を把握することの困難を痛感している次第である. 最初の研究の手がかりとして市販パン酵母の現状分析を行い, 第 1 報として報告を行ったが, 今回は根本的にパン酵母の性能を解明せんとして, まず菌学的な根本問題としてわが国のパン酵母の代謝能, すなわち Q_{O_2} , $Q_{CO_2}^O$, $Q_{CO_2}^N$ が如何なる値を持つか, またこれらのものと生地膨脹力との間には如何なる関係があるかについて検討を加えたので報告する.

実 験 の 部

生地膨脹能の測定は第 1 報記載の方法を 32 年度に若干改訂した新しいパン用酵母試験法⁽¹⁾に準拠して行った. なお普通生地膨脹能は第 1, 2, 3 醸酵の平均値を以てした.

代謝能の測定は, Warburg の manometer を用い常法に従って行った. 酵母乾物 1 mg 当りのガス μ l 数をもってそれぞれ Q_{O_2} , $Q_{CO_2}^O$, $Q_{CO_2}^N$ を表わし, パン酵母の性能との比較のためには, 生酵母 1 mg 当りの μ l 数に換算し, Q'_{O_2} , $Q'_{CO_2}^O$, $Q'_{CO_2}^N$ として表わした.

実験結果並びに考察

以上の実験方法によって市販パン酵母を 2 カ月間に 4 回無作為に抽出して実験を行い, 次に示す如き結果を得た (第 1 表, 第 2 表).

以上のデータに基いて若干の考察を加えてみよう.

[I] わが国のパン酵母の代謝能について

わが国のパン酵母の Q_{O_2} , $Q_{CO_2}^O$, $Q_{CO_2}^N$ の平均値はそれぞれ 103, 47, 277 であった. 今山口⁽²⁾が Lipmann and Dickens の資料から算出した酵母の代謝能を参考に示すと第 3 表の如くである.

またわれわれが昭和 29 年に入手した Fleischmann の圧搾パン酵母では, それぞれ 98, 95, 299, M. Q. = 6.3 (2 回の平均値) を示した. これらの値を第 1 表と比較するとき, わが国のパン酵母の代謝能の特徴を知ることができる. $Q_{CO_2}^N$ すなわち嫌氣的醸酵能にはほとんど差が認められないが, Q_{O_2} がかなり高く逆に $Q_{CO_2}^O$ は低い. 中でも $Q_{CO_2}^O$ の差が著しく外国のパン酵母の 1/2 に過ぎない.

パン酵母としての能力を十分に発揮するためには, 収量が高い, すなわち Q_{O_2} が高いと同時に, 好氣的に培養されても醸酵力 $Q_{CO_2}^N$ が大であることが必要である. しかるにパン酵母においては, M. Q. は第 1 表, 第 3 表に示す如く大体一定と見做することができるから, $Q_{CO_2}^O$ が高ければ Q_{O_2} が低く, Q_{O_2} が高くなれば $Q_{CO_2}^O$ が低くなるわけである. そうすると $Q_{CO_2}^O$ の相異は Q_{O_2} の相異から来る必然的な結果とも考えられる. しかれば何故に Q_{O_2} を低く, $Q_{CO_2}^O$ を高くする必要があるのだろうか. $Q_{CO_2}^O$ がパン酵母の性能として必要であるがために, Q_{O_2} すなわち収量を若干犠牲にしても $Q_{CO_2}^O$ を高目に維持するのか. 菌株による差に過ぎないものであるか. これらの点についてはなお今後の検討に俟たねばならないが, Fleischmann のパン酵母がわが国のものに比較して優れ

* Studies on the Activities of the Baker's Yeast. Part II. Relationship between the Metabolic Activity and the Dough Rising Power.

By Tomotaro SATO, Yasuo TANAKA and Hiroko MATSUSHITA (Food Research Institute, Ministry of Agriculture and Forestry)