〔農化 第 35 卷, 第 6 号, p. 596~598, 1961〕

蕃椒辛味成分に関する研究(第7報)*

蕃椒辛味成分の化学構造について(その4)

辛味成分 I の化学構造

小菅貞良, 稲垣幸男**, 木村邦男*** (岐阜大学農学部農芸化学科)

昭和 35 年 11 月 21 日受理

とうがらし果実の辛味成分は Capsaicin といわれ, 単一体とみられてきた. しかしながらわれわれはカプサイシンは単一体ではなく 2 辛味成分の混合体であることを見だし, それより単離した辛味成分 I は従来カプサイシンといわれてきた N-(4-hydroxy-3-methoxybenzyl)-8-methylnon-*trans*-6-enamide であり, 同じく II は I の飽和体に相当する N-(4-hydroxy-3-methoxybenzyl)-8-methylnonanamide であることを推定した^(1~8).

しかし辛味成分 I の確認は融点, 元素組成, 紫外部吸収スペクトル, 並びに赤外線吸収スペクトルによった. さらにその水素添加物及び臭化物によった. しかしながら辛味成分 I はその水素添加物及び II と融点が極めて近接しており, 紫外部吸収スペクトルもまた殆ど同一であって, ただ R_F 及び赤外線吸収スペクトルの 970 cm^{-1} 付近における吸収の有無のみが異なるに過ぎない. よって辛味成分 I の化学構造についての前記推定を確め, 同構造を決定するため, さらに同成分のオゾン分解産物の研究をすることとした. その結果 vanillylcarbamoylpentanoic acid とイソ酪酸とが単離し得られ, 辛味成分 I は前記推定の如き化学構造を有することを確認した.

実 験 の 部

I. 辛味成分 I のオゾン分解 辛味成分 I の 0.52 g を四塩化炭素 100 cc に溶解し, 氷-食塩で冷却しつつオゾン(オゾンを約 3% 含む酸素)を約 3 時間徐々に通じた後, 溶媒の四塩化炭素を溜去して, 淡黄色の粘稠物を得た. これに数 cc の水を徐々に加えてオゾナイドを分解させた後, 0.5 N -苛性ソーダ液 25 cc を加え, 分解生成物並びに未分解の辛味成分 I を溶解して分液漏斗に移し, さらに同量の 0.5 N -苛性ソーダ液を以て洗入した. かくして得られたアルカリ液に少しく過剰の酸性炭酸ソーダを溶解させ, 液中の苛性ソーダを炭酸ソーダに変え, エーテル 50 cc を以て未分解の辛味成分を 2 回抽出し, あわせて炭酸ソーダ液層を洗滌した. 抽出したエーテル溶液を合し, 溶媒溜去後残った未分解の辛味成分を再び前同様にオゾン分解に供した.

前記 2 回のオゾン分解における溶媒である四塩化炭素の蒸溜回収したものよりイソブチルアルデヒドの検出を行い, また上記炭酸ソーダ液より酸類の検出を行った.

II. 分解産物中のイソブチルアルデヒドの検出 前記蒸溜回収した四塩化炭素の合したものに常法に従い 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン硫酸塩のアルコール溶液を加え, 同ヒドラジンの単離を試みたが, 少量のため精製することができなかった. よって Rice 等の法⁽⁴⁾に準じて, 東洋濾紙 No. 50 を用い, 5% エーテルを含む石油エーテル (b. p. $60\sim 70^\circ$) を展開剤とするペーパークロマトグラフィーを実施した. その結果標品のイソブチルアルデヒドの 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンと全く同一の R_F (0.85) をもつ黄色スポットを得た. また標品並びに試料中の未反応の両ヒドラジンは殆ど移動せず, 原点近くに留った.

III. 分解産物中のイソ酪酸の確認 上記オゾン分解産物の炭酸ソーダ溶液を弱塩酸酸性となし, 液体抽出器中でエーテルを以て約 30 時間抽出して, 少量の淡黄色粘稠物を得た. それに石油エーテル (b. p. $30\sim 40^\circ$) 数 cc を加えよく振盪し, 石油エーテル層を分取した. さらに 2 回同一操作を行った. 石油エーテル溶液を合し, 溶媒を溜去した残留物を水蒸気蒸溜に付した. 本溜出液を 0.1 N -苛性ソーダ液を以て中和するに 3.9 cc を要した. イソ酪酸の 34 mg に相当する.

* Studies on the Pungent Principles of Ped Pepper. Part VII. On the Chemical Constitutions of the Pungent Principles. (4) On the Chemical Constitution of the Pungent Principle I. By Sadayoshi KOSUGE, Yukio INAGAKI and Kunio KIMURA (Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, Gifu University)

** 現在, 愛知県西三河事務所

*** 現在, 株式会社明治屋食品工場

本中和液について常法に従い *p*-ヨードフェナシルエステルを作るに、融点 107.5° のエステルを得た。イソ酪酸の該エステルの標品 (融点 109°) と混融したが、融点降下が認められなかった。

IV. 分解産物より **vanillylcarbamoylpentanoic acid** の単離と確認 上記イソ酪酸の確認に供した石油エーテル溶液を除去して、石油エーテルに不溶解の淡褐色粘稠性物質約 0.2 g を得た。これを少量のアルコール中で活性炭を以て脱色した後、エーテル溶液より再結して白色針状結晶を得た。

本結晶は辛味なく、融点 101.5~102.5° にして、後記の如くして合成した **vanillylcarbamoylpentanoic acid** の標品と混融したが、殆ど融点の降下が認められなかった。

また元素組成は C 59.51%, H 6.92%. 本酸 $C_{14}H_{19}O_6N$ の計算値 C 59.77%, H 6.81%.

本結晶並びに標品について Hiscox 法⁽⁵⁾とほぼ同様にしてペーパークロマトグラフィーを行った。すなわちこれら両試料のアルコール溶液を供試液とし、東洋濾紙 No. 50 を用い、ブタノール:1.5N-アンモニア水=1:1 混液 (上層液) を以て展開し、2%-ブロムクレゾールグリンのアルコール溶液を噴霧し、両者ともに淡青色の濾紙上に R_F 0.21 (30°) の黄色スポットを与えた。その上に folin-ciocalteu フェノール試薬の改良したもの⁽⁶⁾を噴霧することにより該スポットはさらに青色を呈し、化学構造と一致する呈色を与えた。

V. **Vanillylcarbamoylpentanoic acid** の合成 上記確認のため用いた本酸は次式の如くバニルアミンと ethoxycarbonylpentanoyl chloride とを結合させた後、鹼化して合成した。

1) バニルアミン: 前報⁽³⁾におけると同様に、バニリンよりバニリノオキシムを製し、次にそれを選元して得た。融点 129~130°. 融点文献値 130~131°⁽⁷⁾.

2) **Ethoxycarbonylpentanoyl chloride**: 本酸塩化物はアジピン酸より次の如くして合成した。

その蒸溜温度 126~128°/17 mm, また蒸溜温度文献値 128°/17 mm⁽⁹⁾.

3) **Vanillylcarbamoylpentanoic acid**: 無水エーテル 100 cc にバニルアミンの乾燥微粉末 (アブデルハルデン乾燥器でアセトンを用い乾燥) 3.2 g を懸濁させ、それに上記酸塩化物 2 g を無水エーテル 100 cc に溶解したものを加え、時折攪拌しつつ常温で 7 日間反応させた。

反応液を約 100 cc の水のはいった分液漏斗に移し、さらにエーテル約 50 cc を以て洗入した。1 夜放置後エーテル層を分取した。さらに一回エーテル約 100 cc を以て抽出した。エーテル溶液を合し、溶媒を溜去、残留物を約 1N-酒精カリ約 30 cc を以て 1 時間加熱沸騰させて鹼化した。冷後少量の水を加え、炭酸ガスを飽和させ、アルコールを溜去し、さらに水約 100 cc を加え稀釈溶解した。本水溶液をエーテル約 50 cc を以て 2 回抽出洗滌した後微塩酸酸性となし、液体脂肪浸出器でエーテルを以て約 30 時間抽出した。該抽出液より溶媒を溜去して、淡褐色粘稠物を混ざる結晶 1.4 g を得た。収率 47%。無水エーテルを以て再結して白色針状結晶を得た。

第 1 図 **Vanillylcarbamoylpentanoic acid** の赤外線吸収スペクトル

本結晶は辛味なく, 融点 103~104°. その元素組成の分析値 C 59.90%, H 6.79%. vanillylcarbamoylepentanoic acid $C_{14}H_{19}O_5N$ の計算値 C 59.77%, H 6.81%. 本結晶の赤外線吸収スペクトル (KBr 錠剤) は第 1 図の如き結果を与え, 本酸の特性吸収を示している.

考 察

従来単一体とされてきた蕃椒辛味成分カプサイシンより単離した辛味成分 I 及び II は, それぞれカプサイシンの本体とされてきた N-(4-hydroxy-3-methoxybenzyl)-8-methylnon-*trans*-6-enamide, 及びその側鎖部の飽和されたものに相当する anamide と推定されたが, I のオゾン分解産物より vanillylcarbamoylepentanoic acid とイソ酪酸とを単離し得たので, 次式より

I は上式の如き構造式を有することになり, またそれはトランス型 2 重結合の特性吸収である 970 cm^{-1} 付近における中等度の吸収を示すことより, その側鎖 2 重結合がトランス型であることになり, 辛味成分 I は N-(4-hydroxy-3-methoxybenzyl)-8-methylnon-*trans*-6-enamide であるという推定をさらに確めることができた.

したがって従来上記 enamide であるとされてきた蕃椒辛味成分カプサイシンは, 本 enamide とさらにその側鎖部が飽和されていると推定される anamide との混合体であることとなる.

要 約

本邦産とうがらし果実より分離され, 従来辛味成分の本体とされてきたカプサイシンから, さらに単離された 2 辛味成分のうち, その I はオゾン分解により vanillylcarbamoylepentanoic acid とイソ酪酸とを与えることより, I はカプサイシンの本体とされてきた N-(4-hydroxy-3-methoxybenzyl)-8-methylnon-*trans*-6-enamide であるという前報⁽⁸⁾における推定を確認することができた.

なお vanillylcarbamoylepentanoic acid の確認のため, それをバニルルアミンと ethoxycarbonylpentanoyl chloride とを結合させた後鹼化して合成した.

終りに臨み御指導を賜った東京農工大学学長井上吉之, 岐阜大学前教授高橋悌蔵, 及び京都大学化学研究所教授大野稔の 3 氏に厚く感謝の意を表します. また有益な御助言を賜った京都大学化学研究所井上雄三氏に深く感謝の意を表します.

(1) 小菅貞良, 稲垣幸男, 上原 勤: 本誌, 32, 578 (1958).	(6) 小菅貞良, 稲垣幸男, 西邨美智雄: 本誌, 33, 915 (1959).
(2) 小菅貞良, 稲垣幸男, 丹羽実徳: 本誌, 32, 720 (1958).	(7) 小林正造: 理研彙報, 4, 527 (1925).
(3) 小菅貞良, 稲垣幸男, 飯野淑隆: 本誌, 34, 811 (1960).	(8) V. M. Mićović: <i>Bull. soc. chim. France</i> , [5], 4, 1661 (1937).
(4) R. G. Rice, G. J. Keller, J. G. Kirchner: <i>Anal. Chem.</i> , 23, 194 (1951).	(9) E. E. Blaise, A. Koehler: <i>ibid.</i> [4], 7, 215 (1910).
(5) E. R. Hiscox, N. J. Berridge: <i>Nature</i> , 166, 522 (1950).	