[*Nippon Nôgeikagaku Kaishi* Vol.59, No.1, pp. 19~24, 1985]

β-カリオフィレンの四酢酸鉛酸化による 生成物の再検討

松原義治, 内田年昭, 炬口 等
(近畿大学理工学部応用化学科)

昭和 59 年 7 月 11 日 受 理

Reinvestigation of Oxidation Products of β-Caryophyllene with Lead Tetraacetate

Yoshiharu MATSUBARA, Toshikazu UCHIDA and Hitoshi TAKENOKUCHI
*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering,
Kinki University, Kowakae, Higashiosaka 577*

The oxidation of β-caryophyllene [1] with lead tetraacetate resulted in the formation of ring reduction compounds of 10,10-dimethyl-7-methylen-4 β-acethylbicyclo[6.2.0]decane [3] and 10,10-dimethyl-7-methylen-4 α-acethylbicyclo[6.2.0]decane [4], accompanied with caryophyllene-oxide [2], caryophylla-4,8(13)-dien-7-ol [12] and 4-methyl-8-methylen-1-isopropylidencyclodecane-4,5-diol [13]. The structure was conformed on the basis of chemical and spectral evidence. Compounds [3], [4], [12] and [13] were novel sesquiterpenoids.

(Received July 11, 1984)

緒 言

β-カリオフィレン [1] の四酢酸鉛酸化については、笠野および松原⁽¹⁾が [1] を無水酢酸存在下、氷酢酸中 60°C で四酸化三鉛を作用させて生成する四酢酸鉛をただちに反応させながら酸化を行い、得られた反応油の加水分解生成物中にジヒドロカリオフィレン-5-オン [A] およびイソジヒドロカリオフィレン-5-オン [B] を含め 9 種の生成物を確認している (Fig. 1).

[1] の酸化生成物はすべて穏やかな木質様の芳香を持っており香料基材として有用と考えられ、カリオフィラ-8(13)-エン-4,5-エポキシドは *Zingiber zerumbet* Smith の精油中に見出され⁽²⁾, カリオフィラ-4(12), 8(13)-ジエン-5-オール, カリオフィラ-3,8(13)-ジエン-5 α-オール, カリオフィラ-3,8(13)-ジエン-5 β-オールは著者らのグループによって中国産ガムテレピン油の中性部高沸点留分中からそれぞれ単離され^(3,4), またカリオフィラ-3,8(13)-ジエン-7-オールは岩室ら⁽⁵⁾によってクローブ油およびホップ油の中性部高沸点留分中から単離・同定された。

最近、岩室ら⁽⁶⁾は [1] と同じように 3 級炭素に隣接した末端メチレンを有する β-セリネンの四酢酸鉛酸化生成物中に環拡大を伴った 10-メチル-7-イソプロペニルビシクロ [5.4.0] ウンデカン-4-オンのオキシ体の生成を見出した。

著者らは、すでに報告した生成物 [A] および [B] の構造⁽¹⁾を持ったオキシ体の生成に疑問を持ち、既報と同じ反応条件で [1] の四酢酸鉛酸化を行い、得られた酸化生成物の構造について再検討を加えた。

実 験 方 法

1. 試料の調製 β-カリオフィレン [1] は高砂香料工業より入手したクローブ油中性部を、さらに希炭酸ナトリウム水溶液で洗浄してから、減圧下に精留して得た。

[1] 100% (GLC); bp 109~110°C (8 mmHg), $d_4^{25} = 0.9012$, $n_D^{25} = 1.4976$, $[\alpha]_D^{25} = -8.780$ (neat)

2. 機器分析 ガスクロマトグラフィーは PEG 20M キャピラリーカラム (φ 0.28×20 m) を装備した YANACO G180 型 GLC (FID) を用いて 60~180°C

Fig. 1. The Previous Oxidation Products of β -Caryophyllene [1] with Lead Tetraacetate.

(昇温度 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) の温度範囲で分析した. 質量スペクトルは島津 LKB9000 ガスクロマトグラフィー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 $60\ \mu\text{A}$ を用いて測定し, データ処理は GC-MS PAC 300 D を用いた. また, 赤外吸収スペクトルの測定には, 日本分光 IRA-2 型回折格子赤外分光光度計を使用し, 核磁気共鳴スペクトルは, 日本電子 FX-200 型核磁気共鳴吸収装置, そして施光度は, 日本分光 DIP-140 型施光計を用いて測定した.

3. β -カリオフィレン [1] の無水酢酸存在下水酢酸中四酸化三鉛による酸化 β -カリオフィレン [1] 0.1 mol (20.4 g) を氷酢酸 192 g, 無水酢酸 68.5 g の混合溶液に溶解し, 内温 $60 \pm 2^{\circ}\text{C}$ に保ちながら油浴で加熱かきまぜ, 四酸化三鉛 0.1 mol (68.5 g) を 1 時間を要して少量ずつ投入したのち, さらに同温度で 0.5 時間かきまぜた. 反応終了後, 水を加え炭酸ナトリウムでアルカリ性にし, ベンゼンで抽出し, 水で洗浄後, 無水硫酸ナトリウムで乾燥, ベンゼンを留去したのち以下の性状を有する反応油 26.5 g を得た.

$d_4^{25} = 1.0012$, $n_D^{25} = 1.4940$, $[\alpha]_D^{18} = -7.37^{\circ}$ (neat), EV 224

反応油を常法に従い加水分解した生成物のキャピラリーカラムによる GLC (FID) [YANACO G 180; PEG 20 M ϕ 0.28 $\times$ 20 m, Temp. $80 \sim 180^{\circ}\text{C}$ (昇温度 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$), carrier gas 0.5 kg/cm 2 (N_2)] には 12 種の主成分 ([2]~[13]) と数種の少量成分が認められた. そのうち成分 [5]~[11] の既知化合物を除いた成分 [2], [3], [4], [12] および [13] についてシリカゲルを充填したカラムクロマトグラフィー (展開溶液, ヘキサン: エーテル) および分取 GLC (PEG 20 M (5%), celite 545) を併用して分離し機器分析に付した.

(1) カリオフィレン-オキシド (カリオフィラ-8 (13)-エン-4,5-エポキシド [2])

MS m/z 220 (M^+ , 2), 205 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 4), 202 (4), 187 (20), 177 (10), 164 (18), 161 (21), 159 (14), 149 (14), 145 (23), 136 (25), 133 (26), 131 (37), 121 (39), 119 (31), 107 (61), 105 (48), 95 (51), 93 (82), 91 (64), 81 (51), 79 (71), 69 (70), 55 (58), 41 (100)

IR (KBr) ν 1380 cm^{-1} , 1360 (gem- CH_3), 785 (epoxide)

$^1\text{H-NMR}$ は既知⁽²⁾のそれと同定された.

(2) 10,10-ジメチル-7-メチレン-4 β -アセチルビシクロ [6.2.0] デカン [3]

MS m/z 220 (M^+ , 1), 205 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 6), 202 (4), 187 (7), 177 ($\text{M}^+ - \text{COCH}_3$, 23), 165 (7), 162 (10), 149 (13), 135 (8), 131 (9), 121 (50), 107 (27), 95 (32), 93 (40), 79 (42), 71 (79), 55 (19), 43 (COCH_3 , 100), 41 (56)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 1.00 ppm, 1.02 (6 H, 2 s, gem- CH_3), 2.12 (3 H, s, COCH_3), 4.82 (2 H, s, $=\text{CH}_2$)

$^{13}\text{C-NMR}$ は Table II に示した.

(3) 10,10-ジメチル-7-メチレン-4 α -アセチルビシクロ [6.2.0] デカン [4]

MS m/z 220 (M^+ , 1), 205 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 6), 202 (4), 187 (7), 177 ($\text{M}^+ - \text{COCH}_3$, 23), 165 (7), 162 (10), 149 (13), 135 (8), 131 (9), 121 (50), 107 (27), 95 (32), 93 (40), 79 (42), 71 (79), 55 (19), 43 (CH_3CO , 100), 41 (56)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.99 ppm, 1.00 (6 H, 2 s, gem- CH_3), 2.12 (3 H, s, COCH_3), 4.58 (1 H, t, $J=2.2$ Hz, $=\text{CH}$), 4.78 (1 H, t, 2.2 Hz, $=\text{CH}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ は Table IV に示した.

(4) カリオフィラ-4,8(13)-ジエン-7-オール [12]

MS m/z 218($M^+ - H_2$, 6), 202($M^+ - H_2O$, 6), 187($M^+ - H_2O - CH_3$, 5), 175(4), 161(10), 147(12), 131(34), 121(19), 105(47), 93(42), 91(58), 79(29), 69(33), 67(25), 55(51), 41(100)

1H -NMR($CDCl_3$) δ 0.96 ppm, 1.01(6 H, 2 s, gem- CH_3), 1.64(3 H, s, $=C-CH_3$), 2.68(1 H, dd, $J=9.2$, 18.0 Hz, C_6-H), 4.48(1 H, t, $J=2.3$ Hz, $-CH(OH)-$), 4.73(1 H, dd, $J=2.5$, 3.6 Hz, $=CH$), 4.78(1 H, dd, $J=6.5$, 11.0 Hz, $=CH$), 5.56(1 H, dt, $J=1.2$, 8.4 Hz, $=CH-$)

^{13}C -NMR は Table V に示した.

(5) 4-メチル-8-メチレン-1-イソプロピリデンシクロデカン-4,5-ジオール [13]

MS m/z 220($M^+ - H_2O$, 2), 202($M^+ - 2 H_2O$, 2), 187($M^+ - 2 H_2O - CH_3$, 3), 177(3), 149(10), 135(10), 133(7), 123(39), 121(28), 119(11), 109(2), 107(27), 105(11), 95(28), 93(28), 91(19), 83(53), 82(24), 81(49), 79(25), 77(13), 71(16), 69(25), 67(47), 55(56), 53(25), 43(100), 41(72)

1H -NMR($CDCl_3$) δ 1.23 ppm (3 H, s, CH_3), 1.65, 1.72(6 H, 2 s, $=C(CH_3)_2$), 4.02(1 H, dd, $J=4.0$, 10.5 Hz, $CH(OH)-$), 4.86(1 H, s, $=CH$), 5.12(1 H, s, $=CH$)

^{13}C -NMR は Table VI に示した.

結果と考察

β -カリオフィレン [1] の四酢酸鉛酸化

クローブ油を減圧下に精留し得た [1] を氷酢酸と無水酢酸の混合溶液に溶解し, 内温を $60 \pm 2^\circ C$ に保ちかきまぜながら四酸化三鉛を少量ずつ投入し, 生成する四酢酸鉛をただちに反応させながら酸化を行った.

反応油の加水分解生成物のキャピラリーカラムを用いたガスクロマトグラムには 12 種の主成分と数種の少量成分が認められ, 各成分の生成比は Table I に示した. 各成分の MS スペクトルを測定したところ成分 [5], [6], [7], [8], [9], [10] および [11] は笠野らが行った [1] の四酢酸鉛酸化で得たカリオフィラ-4,8

(13)-ジエン-2-オール [5], ジヒドロカリオフィレン-4-オール [6], カリオフィラ-4,8(13)-ジエン-12-オール [7], カリオフィラ-4(12),8(13)-ジエン-5 α -オール [8], カリオフィラ-4(12),8(13)-ジエン-5 β -オール [9], カリオフィラ-3,8(13)-ジエン-5 α -オール [10], カリオフィラ-3,8(13)-ジエン-5 β -オール [11] との MS スペクトルが一致し Fig. 1 に掲げた構造と決定した. その他の成分 [2], [3], [4], [12] および [13] については, シリカゲルを充填したカラムクロマトグラフィーおよび分取 GLC を併用して分離を行い, MS, IR, 1H -および ^{13}C -NMR スペクトルの測定結果から構造を再検討した.

最初に, 著者のグループが行った四酢酸鉛酸化で得たオキソ体・ジヒドロカリオフィレン-5-オンと MS スペクトルが酷似していた成分 [2] の分離を行い, その構造について再検討を行った. その結果, IR スペクトルには 785 cm^{-1} にエポキシドに帰属される特性吸収が認められ, また 1H -NMR スペクトルが Damodaran ら⁽²⁾により *Zingiber zerumbet* Smith の精油中に見出されたカリオフィレン-オキシド (カリオフィラ-8(13)-エン-4,5-エポキシド) と一致したことから, 成分 [2] は既報のジヒドロカリオフィレン-5-オンの構造は誤りで, カリオフィレン-オキシド (カリオフィラ-8(13)-エン-4,5-エポキシド) の構造と決定した.

次に, イソジヒドロカリオフィレン-5-オンと MS スペクトルの酷似した成分 [3] および [4] の構造について再検討した. 成分 [3] および [4] は分離が困難なため, それらの前駆体と考えられるアセタート体を反応油から分離し各種スペクトルを測定したところ, その MS スペクトルが成分 [3] のそれらと一致した事実から反応油中にアセタート体として存在していたのではなく, 遊離のオキソ体, すなわち成分 [3] として存在していることが判明した. 成分 [3] の MS スペクトルには $M^+ 220$ が見られ, 脱メチルおよび脱アセチルに基づくフラグメントイオン m/z 205($M^+ - CH_3$) および 177($M^+ - COCH_3$) が, またアセチルに基づくフラグメントイオン 43($COCH_3$) が基準ピークとして認められた.

Table I. The Ratio of Oxidation Products of β -Caryophyllene [1] with Lead Tetraacetate

Products	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]	[10]	[11]	[12]	[13]	others ^a
Ratio(%)	10.6	10.2	9.9	13.3	3.6	5.3	8.4	5.1	2.9	2.8	5.8	12.1	10.0

^a Consist of several components.

^1H -NMR スペクトルには δ 1.00, 1.02 ppm (6 H, 2 s, gem- CH_3), 2.12 (3 H, s, COCH_3), 4.82 (2 H, s, $=\text{CH}_2$) のシグナルが認められた. さらに ^{13}C -NMR スペクトルには, 30.07 ppm に quartet でアセチルのメチル炭素が, 211.58 に singlet で C_{11} 位のカルボニルの炭素が認められ, 他の炭素も Table II のように帰属された. また, アセチル基の立体化学については成分 [3] のコンタクト試薬 $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ 共存下, ^1H -NMR スペクトルを測定し, 各プロトンのシフト率の大きさから決定した (Table III). その結果, gem-メチルのプロトンのシフト率は共に 0.03 ppm であるのに対し, C_{13} 位の末端メチレンのプロトンのシフト率が 0.06 ppm と 2 倍であり, C_3 位のプロトンのシフト率が 0.14 ppm であるのに対し, C_4 位のプロトンおよび C_{12} 位のメチルプロトンがそれぞれ 0.40 および 0.37 ppm と約 3 倍のシフト

Table II. ^{13}C -NMR Spectral Data (δ in CDCl_3) of [3]

No.	δ ppm	Pattern ^a	Assign
1	21.72	q - CH_3	C_{14}
2	22.48	q - CH_3	C_{15}
3	25.34	t > CH_2	C_2
4	27.33	t > CH_2	C_3
5	28.44	t > CH_2	C_5
6	30.07	q - CH_3	C_{12}
7	33.70	s > $\text{C}<$	C_{10}
8	35.97	t > CH_2	C_6
9	36.32	t > CH_2	C_9
10	42.34	d $\geq \text{CH}$	C_8
11	48.35	d $\geq \text{CH}$	C_1
12	54.25	d $\geq \text{CH}$	C_4
13	109.61	t $=\text{CH}_2$	C_{13}
14	151.66	s $=\text{C}<$	C_7
15	211.58	s $>\text{C}=\text{O}$	C_{11}

^a s, singlet; d, doublet; t, triplet; q, quartet.

Table III. Variation in Chemical Shift for Different Protons of [3] (1×10^{-4} mol in 0.5 ml of CDCl_3) with Increasing Concentration of $\text{Eu}(\text{dpm})_3$

$\text{Eu}(\text{dpm})_3$ $\times 10^{-4}$ mol	gem- CH_3		δ ppm [$\text{Eu}(\text{dpm})_3$] ^a			
			$\text{C}_4\text{-H}$	$\text{C}_{12}\text{-H}_3$	$\text{C}_3\text{-H}_2$	$=\text{C}_{13}\text{-H}_2$
0	1.00	1.02	1.80	2.12	2.26	4.82
0.1	1.00 (0.00)	1.03 (0.01)	1.84 (0.04)	2.13 (0.01)	2.27 (0.01)	4.83 (0.01)
0.2	1.01 (0.01)	1.03 (0.01)	1.89 (0.09)	2.18 (0.06)	2.28 (0.02)	4.84 (0.02)
0.3	1.03 (0.03)	1.05 (0.03)	2.20 (0.40)	2.49 (0.37)	2.40 (0.14)	4.88 (0.06)
The distance between						
-CO and H (Å)	8.2	8.2	2.6	3.0	4.0	7.2

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

Fig. 2. Structure of [3]

率を示した. そこで Fig. 2 に掲げたように分子モデルを組み, β -配置のアセチル基からの距離を測定すると Table III に示した数値が得られ, コンタクトシフトの測定結果とよく一致した.

また, [1] の分子モデルを組み, その優位 conformation からも, さきにアセチル基が β -配置に入るものと考えられる. これらの事実から, 成分 [3] のアセチル基は β -配置と考えられ, 成分 [3] は環縮小生成物である 10,10-ジメチル-7-メチレン-4 β -アセチル ビシクロ [6.2.0] デカンの構造と決定した (Fig. 2).

成分 [4] については, 反応油中に遊離のオキソ体として存在する成分 [3] が加水分解の条件 (2N NaOH/EtOH, reflux, 1.5 hr) でエビ化が生じ, 成分 [3] および [4] が 1:1 の割合で生成すると考えられる. 事実, 成分 [3] を分離し, 上述の条件でエビ化を行ったところ成分 [4] との 1:1 の混合物が得られ, 成分 [4] の MS スペクトルは成分 [3] のそれと一致し, 成分 [4] は成分 [3] との分離が困難なため, 混合物のまま ^1H -および ^{13}C -NMR スペクトルを測定し消去法で成分 [4] の各種スペクトルデータを得た. [4] の ^1H -NMR スペクトルには δ 0.99, 1.00 ppm (6 H, 2 s, gem- CH_3), 2.12 (3 H, s, $\text{CO}-\text{CH}_3$), 4.58 (1 H, t, $J=2.2$ Hz, $=\text{CH}$), 4.78 (1 H, t, $J=2.2$ Hz, $=\text{CH}$) のシグナルが認められた. また ^{13}C -NMR スペクトルには

Table IV. ^{13}C -NMR Spectral Data (δ in CDCl_3) of [4]

No.	δ ppm	Pattern ^a	Assign
1	21.72	q $-\text{CH}_3$	C_{14}
2	22.60	q $-\text{CH}_3$	C_{15}
3	28.03	t $>\text{CH}_2$	C_2
4	29.43	t $>\text{CH}_2$	C_3
5	30.07	q $-\text{CH}_3$	C_{12}
6	31.00	t $>\text{CH}_2$	C_5
7	33.63	s $>\text{C}<$	C_{10}
8	40.70	t $>\text{CH}_2$	C_8
9	40.93	t $>\text{CH}_2$	C_9
10	48.30	d $\geq\text{CH}$	C_8
11	51.16	d $\geq\text{CH}$	C_1
12	53.14	d $\geq\text{CH}$	C_4
13	109.09	t $=\text{CH}_2$	C_{13}
14	151.66	s $=\text{C}<$	C_7
15	211.63	s $>\text{C}=\text{O}$	C_{11}

^a s, singlet; d, doublet; t, triplet; q, quartet.Table V. ^{13}C -NMR Spectral Data (δ in CDCl_3) of [12]

No.	δ ppm	Pattern ^a	Assign
1	15.59	q $-\text{CH}_3$	C_{12}
2	21.72	q $-\text{CH}_3$	C_{14}
3	28.61	t $>\text{CH}_2$	C_8
4	29.96	q $-\text{CH}_3$	C_{15}
5	32.53	t $>\text{CH}_2$	C_3
6	33.17	t $>\text{CH}_2$	C_{11}
7	34.34	t $>\text{CH}_2$	C_2
8	39.71	t $>\text{CH}_2$	C_{10}
9	42.57	d $\geq\text{CH}$	C_9
10	50.34	d $\geq\text{CH}$	C_1
11	69.67	d $>\text{CH}(\text{OH})$	C_7
12	109.67	t $=\text{CH}_2$	C_{13}
13	125.91	d $=\text{CH}-$	C_5
14	137.70	s $=\text{C}<$	C_4
15	157.70	s $=\text{C}<$	C_8

^a s, singlet; d, doublet; t, triplet; q, quartet.

30.07 ppm に quartet で C_2 位のアセチルのメチルの炭素が, 211.63 ppm にカルボニルの炭素, また他の炭素も Table IV のように帰属された。これらの事実から成分 [4] は, 成分 [3] のエビ化により生成する成分 [3] とアセチル基の立体配座の異なった環縮小生成物である 10,10-ジメチル-7-メチレン-4 α -アセチル ビンクロ [6.2.0] デカンの構造と決定した。

今回, 新たに分離した成分 [12] の MS スペクトルには M^+ は認められなかったが, 脱水に基づくフラグメン

Table VI. ^{13}C -NMR Spectral Data (δ in CDCl_3) of [13]

No.	δ ppm	Pattern ^a	Assign
1	21.08	q $-\text{CH}_3$	C_{14}
2	21.34	q $-\text{CH}_3$	C_{15}
3	28.15	t $>\text{CH}_2$	C_6
4	29.72	q $-\text{CH}_3$	C_{12}
5	31.94	t $>\text{CH}_2$	C_3
6	35.74	t+t $>\text{CH}_2 + >\text{CH}_2$	$\text{C}_2 + \text{C}_7$
7	39.89	t $>\text{CH}_2$	C_{10}
8	42.57	t $>\text{CH}_2$	C_9
9	74.92	s $\geq\text{C}(\text{OH})$	C_4
10	76.27	d $>\text{CH}(\text{OH})$	C_5
11	112.65	t $=\text{CH}_2$	C_{13}
12	128.77	s $=\text{C}<$	C_1
13	131.10	s $=\text{C}<$	C_{11}
14	153.06	s $=\text{C}<$	C_8

^a s, singlet; d, doublet; t, triplet; q, quartet.

トイオン m/z 202($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$) が認められた。 ^1H -NMR スペクトルには δ 0.96, 1.01 ppm (6 H, 2s, gem- CH_3), 1.64(3 H, s, $=\text{C}-\text{CH}_3$), 2.68(1 H, dd, $J=9.2$, 18.0 Hz, C_6-H), 4.48(1 H, t, $J=2.3$ Hz, $-\text{CH}(\text{OH})$), 4.73(1 H, dd, $J=2.5$, 3.6 Hz, $=\text{CH}$), 4.78(1 H, dd, $J=6.5$, 11.0 Hz, $=\text{CH}$), 5.56(1 H, dt, $J=1.2$, 8.4 Hz, $=\text{CH}-$) のシグナルが認められた。また ^{13}C -NMR スペクトルには, δ 69.67 ppm に水酸基の付いた炭素が doublet で認められ, 他の炭素も Table V のように帰属された。

これらの事実から成分 [12] はカリオフィラ-4,8(13)-ジエン-7-オール構造を強く支持している。

同様に今回, 新たに分離した成分 [13] の MS スペクトルには M^+ は認められなかったが, 1分子および2分子脱水したフラグメントイオン m/z 220($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$) および 202($\text{M}^+ - 2\text{H}_2\text{O}$) が認められた。 ^1H -NMR には δ 1.23 ppm (3 H, s, $-\text{CH}_3$), 1.65, 1.72 (6 H, 2s, $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 4.02(1 H, dd, $J=4.0$, 10.5 Hz, $-\text{CH}(\text{OH})$), 4.86(1 H, s, $=\text{CH}$), 5.21(1 H, s, $=\text{CH}$) のシグナルが認められた。また, ^{13}C -NMR スペクトルには δ 72.92, 76.27 ppm に singlet および doublet で水酸基の付いた炭素が認められ, 他の炭素も Table VI のように帰属された。以上の事実から成分 [13] はシクロブタン環の開環したジオール体である 4-メチル-8-メチレン-1-イソプロピリデンシクロデカン-4,5-ジオールの構造を強く支持している。

Fig. 3. The Present Oxidation Products of β -Caryophyllene [1] with Lead Tetraacetate.

Fig. 4. Formational Mechanism of [3] and [4].

[1]の四酢酸鉛酸化で得た生成物のうち、以前に報告した生成物[5], [6], [7], [8], [9], [10], [11]を除く5種の化合物[2], [3], [4], [12], [13]は、今回、単離・同定した化合物であり、成分[3], [4], [12], [13]の4種の化合物はいずれも文献未記載の新規セスキテルペノイドである (Fig. 3).

本酸化反応において得られた環縮小生成物[3]および[4]の生成経路について考察すると、[1]の環内オレフィンに四酢酸鉛が付加した後、Fig. 4に掲げたような電子移動が生起して縮環し、エノールアセタート中間体[F]を経て、さらに四酢酸鉛が生成する際に生成する遊離のOH⁻アニオンにより加水分解され、遊離の環縮小生成物[3]が生成し、さらに[3]が加水分解条件によりエピ化が生じ[3]:[4]が1:1の割合で生成したものと考えられる。なお、得られた生成物はすべて穏やかな木質様の芳香を有し香料基材として有用と考

えられる。また、[2], [9], [10], [11], [12]はすでに天然精油に見出されており、そのほかの化合物についても天然精油に存在する可能性があり、それらの検索に有用な資料を提供しえたものとする。

終りに試料を御恵与いただいた高砂香料工業株式会社に深謝いたします。

本研究の概要は、1982年10月、第26回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会で発表した。

- (1) 笠野雅信, 松原義治: 日化, **1978**, 1170.
- (2) N.P. Damodaran and Sukh Dev: *Tetrahedron*, **24**, 4123 (1968).
- (3) 笠野雅信, 松原義治: 油化学, **27**, 530 (1980).
- (4) 謝 博進, 松原義治: 農化, **55**, 477 (1981).
- (5) H. Iwamuro, H. Takenokuchi, Y. Matsubara and Y. Iizuka: *Agric. Biol. Chem.*, **47**, 2099 (1983).
- (6) 岩室 一, 橋本昌孝, 松原義治: 農化, **55**, 793 (1981).