Two Sesquiterpene Hydrocarbons and an Azurene Derivative Isolated from Melanorrhoea Usitata Wall.

UDC
667.621.632
:668.447.5

Makoto SATO

National Industrial Research Institute, Tohoku

Abstract

Two sesquiterpene hydrocarbons and an azurene derivative were isolated from *Melanorrhoea Usitata* Wall, a Southeast Asian Urushi Lac., and their chemical structures were determined. The sesquiterpenes were identified as α -Gurjunene and Calarene from I.R. NMR. and mass spectra elemental analyses etc., and the azulene derivative as *s*-Guaiazulene.

Melanorrhoea Usitata Wall from Thailand and Burma, 500 g was mixed with acetone, 1.2 l, and the dark-brown colored acetone layer was filtered. Then acetone was distilled off to obtain 320 g of oil. The oil was vacuum distilled to obtain small amount of blue-colored oil prior to the main component Thiol.

The blue oil, 100 g was vacuum distilled at 17 mmHg through a spinning band distillation column to obtain the following three fractions.

1. bp 131~135°C 37.5 g n_D^{20} 1.4976~1.4978
2. 135°C 37.0 g n_D^{20} 1.4981~1.4999
3. 135~136°C 23.0 g n_D^{20} 1.4982~1.4995

The second and third fractions were mixed and subjected to gas chromatography (Willkin's A-700), obtaining two peaks at retention times 4 and 5 min. The former was identified as α -Gurjunene and the latter as Calarene. The first fraction was dissolved in cyclohexane, subjected alumina-column chromatography, and vacuum distilled at 120°C, 4 mmHg, which was identified as *s*-Guaiazulene.

南方産漆液のセスキテルペン

UDC
667.621.632
:668.447.5

佐 藤 誠*

要 旨

南方産漆液 (Melanorrhoea Usitata Wall.) から2種のセスキテルペンとアズレンを分離した。それらは機器分析により一つは七員環の部分構造をもち、四置換二量結合とそれに共役した三員環をもつもので、これは α -Gurjunene と、また他の一つも NMR, I. R. のスペクトルとそれぞれ一致した。さらにアズレン成分は S-グアイアズレンであることがわかった。

1. 緒 言

ウルシ科植物の樹液、漆液の化学的成分に関する研究は古く真島氏並びにその協同研究者ら¹⁾により、また最近では Dawson ら²⁾により、主としてそのフェノール性成分に関し構造と合成の研究がなされた。

著者らは南方産漆液 (Melanorrhoea Usitata Wall.) から減圧蒸留により主成分チチオールを単離し、その化学的性質について検討していたが³⁾、チチオール蒸留の際、チチオール留分 (bp 180~200°C/0.01 mmHg) の前に無色の油分 (bp 60~64°C/0.01 mmHg) およびアズレンと思われる鮮青色の油分を得た。このうち無色油分はその沸点からセスキテルペンと考えられるが、漆液中のセスキテルペンについて現在までほとんどその報告がなく、わずかに真島氏らにより日本産漆液中からウルセン⁴⁾と命名された少量のセスキテルペンと思われる油分を得たとの報告があるのみで、これらの化学的性質についてほとんど検討されていない。

著者らは漆液中のこれらの成分について明らかにする目的で、前述の無色油分に関して二、三の検討を加えたのでその結果について報告する。

2. 結果と考察

漆液原液をアセトンで抽出し、アセトン可溶部を濃縮、減圧蒸留して、アセトン可溶部の約2%を占める留分を得る。この油分のセスキテルペン部を a, b, c の三つの留分に大別した。留分 c はその色から明らかにアズレンを含んでおり、留分 a および b についてガスクロマトグラフを用い分析を行ないおのおの図-1 ような曲線

図-1 漆液セスキテルペンのガスクロマトグラフィーを得た。

このガスクロマトグラフ曲線から漆液中には少なくとも2種類のセスキテルペン類を含んでいることが判明したのでこの二成分をガスクロマトグラフィーにより分取した。

この留分 a は元素分析および質量分析 (m/e 204) によりセスキテルペン炭化水素であってチチオールから二次的に生成した分解生成物ではないと結論することができ、暫定的に最初の留分をウルシ-A、次の留分をウルシ-B とする。

ウルシ-A は赤外吸収スペクトルでは $1,665\text{ cm}^{-1}$ に $\nu_{C=C}$ の特性吸収をもつが、 $980\sim700\text{ cm}^{-1}$ 領域には $\delta_{C=C/H}$ の特性吸収をなんら示さず、NMR スペクトルにはビニルプロトンに相当する吸収が認められない。さらに紫外吸収では $215\text{ m}\mu$ 以上に吸収をもたない。ゆえにウルシ-A には四置換二重結合が一個または二個存在し、それらは共役していない二重結合と結論できる。

ウルシ-A の質量分析スペクトルは m/e 204 に分子イオンが基準ピークとして現われている。比較的高質量部のフラグメントイオンとして、m/e 189 および m/e 161 にピークがあり、175 および 127 にそれらの準安定イオンピークが現われていることから次のように推論できる。

昭 44.10.27 受理

* 東北工業技術試験所
仙台市原町苦竹

図-2 ウルシ-Aの質量分析スペクトル

m/e 189 は分子イオンから CH_3 基が脱離したものに相当し, m/e 161 は分子イオンから C_3H_7 が脱離したものに相当する。

C_3H_7 としては $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ と $-\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)_2$ の二つが考えられるが, NMR に CH_2CH_3 またはイソプロピルに相当するシグナルが現われていないことから, 水素原子の移動を伴った開裂と考えられる。さらにその強度が 97% と非常に高く, したがって m/e 161 のイオンは非常に安定な形で存在するものと推論される。

そして NMR に三員環について一個または二個のプロトンと考えられるシグナルが現われていること, および後から述べる化学的事実と考えあわせると m/e 161 イオンの生成を次のように考えることができる。

なお m/e 91 および m/e 105 にそれぞれトロピリウムカチオン, メチルトロピリウムカチオンと考えられるピークが現われていて, 最初に述べたように漆液蒸留の際アズレンが得られることなどより, ウルシ-A は七員環, あるいはそれに近い部分構造をもつものと推測される。

ウルシ-A は空气中で酸化されやすく, 室温に放置すると数日後粘度を増し, さらに長時間放置すると樹脂化する。また酸にも比較的不安定でベンゼン中三塩化酢酸と処理すると紫外吸収 255 m μ に最大吸収をもつ異性体

に変わり, 酢酸中白金と処理すると酢酸一分子が付加した生成物を定量的に与え, 10% パラジウム炭素触媒を用い加熱脱水素を行なうと S-グアiazulen を与える。

ウルシ-A はパーヒドロアズレンあるいはアズレンになりやすい骨格をもち, 四置換二重結合とそれに共役した三員環をもつセスキテルペンであることが判明したが, これと類似したセスキテルペンとしては α -Gurjunene⁵⁾⁶⁾ が知られている。

α -Gurjunene

一般的に α -Gurjunene を含む植物は *Dipterocarpus dyeri* Pierre である。Gurjun バルサムは α -Gurjunene の他にセスキテルペンとして Calarene⁷⁾⁸⁾ を含むことが知られていて, ウルシ-B の NMR スペクトル, 赤外吸収スペクトルは Calarene と一致した。したがってウルシ-B は Calarene である。

質量分析のフラグメントイオンに図-3 および図-4 のように解析した。

図-3 ウルシ-Bの質量分析スペクトル

図-4

鮮青色アズレン成分についてはこれのトリニトロベンゾアート、ピクラートにより同定することができ、その赤外吸収スペクトルは S-グアイアズレンに一致した。

3. 実験

3.1 セスキテルペンの分離

南方産 (タイ, ビルマ) 漆液 500g に 1.2l のアセトンを加え、よく振り混ぜてから静置すると懸濁していた不溶性物質は沈降し、暗褐色溶液を得る。このアセトン溶液をろ過し、アセトンを留去すると暗褐色油状物 320g が得られる。次にこの油状物を減圧蒸留すると主成分チオールは留出前に低沸点の青色油状物が少量得られ、これを集めて試験試料とした。

この青色油状物 100g を理論段数約 50 段の回転バンド型精留塔で精留し次の三留分をえた。

- (1) bp 131~135°C/17mmHg 37.5g
 n_D^{20} 1.4976~1.4978
- (2) bp 135°C/17mmHg 37.0g
 n_D^{20} 1.4981~1.4999
- (3) bp 135~136°C/17mmHg 23.0g
 n_D^{20} 1.4982~1.4995

(2), (3) の留分をセスキテルペン留分としてとり、ガスクロマトグラフィーを行ない保持時間それぞれ 4 分、5 分のところに二つのピークを与え、さらにこれらを分離分取した。ガスクロマトグラフィーは Wilkin's A-700 を用いた。

3.2 α -Gurjunene

ガスクロマトグラフィーにより分取された保持時間 4 分のピークを与える留分をウルシ-A とし、これは分取のときと同じ条件で保持時間 4 分のところに単一ピークを与えた。

分析値 C 88.50%, H 11.33%

$C_{15}H_{24}$ としての計算値 C 88.16%, H 11.84%

紫外線吸収スペクトル: n -ヘキサンを溶媒とし日立 EPU-2 型分光光度計を用いて測定したが、215 m μ 以上の領域には最大吸収は認められなかった。

核磁気共鳴スペクトル: バーリアン核磁気共鳴スペクトル A-60 を用い、四塩化炭素を溶媒としテトラメチルシランを基準物質として測定した。(図-5)

9.27: $-CH_3$, 9.1~8.97: シクロプロパン環, 8.57: $-CH_3$, 赤外吸収スペクトル: 日立赤外分光光度計 EPI-S₂ 型で塩化ナトリウム固定セル (厚さ 0.027mm) を用い液膜で測定した。

2,750, 1,665, 1,450, 1,370, 1,120, 1,050, 930, 870 cm^{-1}

図-5 ウルシ-A の NMR スペクトル

質量分析: 日立質量分析装置 RMU-6A 型を用いた。またこのものは空气中で酸化されやすく、室温に放置すると数日後粘度を増し、 $-OH$, $C=O$ があらわれる。さらに長時間放置すると樹脂化する。

3.2.1 三塩化酢酸との反応

試料 0.18g を乾燥ベンゼンに溶かし、室温で三塩化酢酸 0.20g を加え 15 時間反応すると濃青色に変化する。炭酸水素ナトリウム溶液、水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥、ベンゼンを留去すると褐色油状物を得る。これを石油エーテルを溶媒としアルミナカラムクロマトグラフィーにより精製すると 1,760 cm^{-1} に赤外吸収をもつ油状異性体を得る。

3.2.2 パラジウム炭素による脱水素

試料 0.2g と 10% パラジウム炭素触媒 0.1g を乾燥窒素ガス気流中で 300°C, 8 時間加熱した。生成物をエーテルで抽出し、エーテルを留去すると鮮青色油状物が得られた。これをアルミナカラムクロマトグラフィーにより分離し、赤外吸収スペクトルにより S-グアイアズレンであることを確認した。

3.3 Calarene

ガスクロマトグラフィーで分取された保持時間 5 分のピークを与える留分をウルシ-B とした。このものもガスクロマトグラフィーで分取のときと同じ条件で保持時間 5 分のところに単一のピークを与えた。

赤外吸収スペクトル: 2,850, 1,665, 1,450, 1,380, 1,190, 1,120, 985, 835, 775 cm^{-1}

質量分析: 分子イオン m/e 204

核磁気共鳴スペクトル: 四塩化炭素を溶媒とし、テトラメチルシランを基準物質として測定した。

4.82 τ 二重結合 Vinyl proton, 8.96 τ $-CH_3$, 9.01, 9.03 τ $-CH_3$, 0.09 τ 二級 $-CH_3$

3.4 Azulene

シクロヘキサンに溶かし、アルミナカラムクロマトグラフィーにより分離、減圧蒸留した。沸点 120°C/4mm-Hg。

図-6 Azulene

図-7 α -Gurjunene

赤外吸収スペクトル: 2,930, 2,900, 2,840, 1,550, 1,520, 1,460, 1,395, 1,020, 920, 810, 770, 710 cm^{-1} (KRS 液膜)

核磁気共鳴スペクトル: 四塩化炭素を溶媒とし, テトラメチルシランを基準物質として測定した。

8.7 τ $-\text{CH}_3$, 8.6 τ $-\text{CH}_3$, 7.4 τ $-\text{CH}_3$, 7.2 τ $-\text{CH}_3$, 7.0 τ $>\text{CH}-$, 3.1~2.0 τ H.

本研究を行なうに当り終始御懇切な御指導を賜った東北大学非水溶液化学研究所 (現在理学部化学第二学科) 北原喜男教授, 御助言をいただいた加藤忠弘博士に厚く御礼申上げると共に, 元素分析をお願いした同非水研分析室遠藤洋子, 遠藤由起子両氏, さらに質量分析をしていただいた日立製作所那珂工場佐藤弘氏に深く感謝致します。

(昭和 39 年 9 月第 8 回香料テルペン精油化学討論会に

発表)

注 最近, 市販輸入漆液の中には増量のため他の樹脂等が混合されているものもあると聞いている。本研究にも市販輸入漆液を用いたので, これらの成分は混合物の成分とも考えられるが, この点調査中である。

文 献

- 1) R. Majima, Untersuchungen über den Japanlack; Maruzen (1924)
- 2) S. V. Sunthanker, C. R. Dawson, J. Am. Chem. Soc., 76, 5070 (1954)
- 3) 佐藤, 上野, 鈴鹿, 産業工芸試験所技術ノート, No. 60 (1963)
- 4) 真島, 東化, 40, 1 (1919)
- 5) Michel Palmade, Guy Ourisson, Bull. Soc. Chim. France, 1958, 886.
- 6) J. Streith, P. Pesnell, G. Ourisson, Tetrahedron Letters, 15, 677 (1962)
- 7) J. Streith, P. Pesnell, G. Ourisson, Bull. Soc. Chim. France, 1963, 518.
- 8) J. Vrkoc, J. Krepsinsky et al., Collection Czech. Chem. Commun., 29, 795 (1964)
- 9) H. C. Hill, R. I. Reed, J. Chem. Soc., 1868, 93.

書 評

渡 辺 保 著

最新 静電塗装技術

428 頁, 理工出版社, 2,800 円

静電塗装技術が塗装でいかに重要な位置を占めているかについてはぜい言を要しない。

われわれはともすれば日々の作業にのみ追われて, 便宜的な生産性の向上や品質管理などにのみ心をくだく習性に落ち入りやすいと思う。塗装工程の飛躍的改良・改革を実現するためには, 静電塗装の全体の系の中における日々の作業の位置づけならびにその技術のバックボーンを形成している科学とか理論を十分理解しなければならぬことは当然である。少し遠廻りのようでも最も確実な方法となろう。しかしそれに適したよい解説書はなかなか得難い。もともと静電塗装の文献は比較的少ない

から, まとまった成書もなかった。

この意味で渡辺保氏の労作は大変貴重であると考え, 感謝しています。本書は次の内容のように, 静電気学の歴史や基礎知識から実際の使用方法まで懇切に説明している。さらに静電塗装の関連法令や重要特許まで記載している。塗装および塗料技術者の座右の書として推せんします。

内 容

- 第1章 静電気学発展の歴史
 - 第2章 静電気とその応用工学
 - 第3章 静電塗装を学ぶための基礎知識
 - 第4章 静電塗装のための高電圧工学
 - 第5章 静電塗装法
 - 第6章 静電塗装のうまい使い方
 - 第7章 静電塗装と安全性
 - 第8章 静電塗装に関する主要特許集
- 索引