

ノート

テルペン化合物の分析

児 玉 敬 三*

木材の成分は有機、無機化合物が複雑な型で存在していると思われる。その中で未だ充分に研究されていない部分も多い。実験結果が少しでも役立てば幸いである。

試料は Hard-Wood の Kp 法による廃ガス凝集分で主として、Heart-Wood に存在する揮発成分で、この中の Terpene and Related materials (低沸点分 170°C まで) の分析を試みた。分析に当って木材の抽出成分について述べる。

I 木材の抽出成分

テルペンは承知の如く Isoprene unite(2-methyl-Butadiene)で構成され、mono-, Sesqui-, Di-, Tri-等のテルペンがある。こゝでは比較的低沸点分の mono-Terpene and Related materials について述べる。

I. 1. Mono-Terpene

I. 1. 1 Acyclic-Mono-Terpene

EX1 Ocimene(B.P.176 ° ~ 178 °C)

EX2 myrcene

Ocimene の異性体で月桂樹、ホップ油に存在し、Linalool の脱水で生成する。

I. 1. 2 Mono-Cyclic-Terpene

二重結合を 2 個有し位置を変え、異性化を起す。

EX1 Limonene(B.P.177 °C)  D-, L-, DL-, の三種ある。

D-Limonene ■ 橙皮, レモン, ベルガモット油に含有。

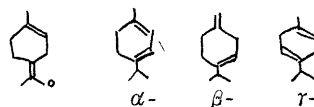
L-Limonene ■ 松葉, 薄荷油に含有。

DL-Limonene ■ Dipentene とも云い, テレピン, 樟腦油

に含有し Pinene, Camphene, D-, L-, Limonene を 250 ° ~ 270 °C に熱すると生じる。

Limonene は比較的安定なテルペンであるが、空气中で酸化を受け、又加水分解され α-Terpineol (不飽和アルコール) になり、銅を触媒として加熱した時、P-Cymene, P-menthane とに変化する。

EX2 Terpinolene (B.P.183 ° ~ 185 °C)



最も不安定で、酸により Terpinene になる。

EX3 Sylvestrene(B.P.175 ° ~ 176 °C)



EX4 β-Phellandrene(B.P.171 ° ~ 172 °C)



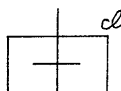
不安定で常圧蒸溜で重合する。

I. 1. 3 Bicyclic-Terpene

二重結合 1 個を有す。

EX1 α -Pinene(B.P.156 $^{\circ}$ C)

Camphor 合成に重要な物質。不安定で多くの反応を受けるが、これは活性な二重結合と異性化を受けやすいリング構造にあり、空气中で酸化され樹脂状になる。ピノン酸($C_{10}H_{16}O_3$) $\rightarrow$ ピン酸($C_9H_{14}O_4$) $\rightarrow$ ノルピン酸($C_8H_{12}O_4$)になる。乾燥した塩化水素により塩酸ピネン(B.P.208 $^{\circ}$ C), 即ち人造樟脳になる。又無機酸により加水分解されてボルニル, フェニシルアルコールになり熱と触媒で異性化し Dipentene, Camphene, Acyclic-Terpene, になる。Pinene を濃硫酸と共に熱すると Terpinene, Dipentene が生成すると報告がある。

人造樟脳($C_{10}H_{16}.HCl$)EX2 β -Pinene(B.P.165 $^{\circ}$ C)

Nopinene とも云い, α -Pinene に異性化される。 α -Pinene に伴って存在し酸化するとノピノン酸($C_{10}H_{16}O_3$) $\rightarrow$ ノピノン($C_9H_{14}O$)になる。

EX3 Camphene(B.P.159 $^{\circ}$ C)

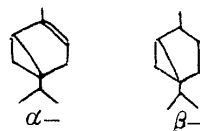
リング構造は不安定で容易に異性化される。

α -Pinene の異性化で生成し, 又塩酸ピネンをアルカリで熱すると塩酸を離脱して得られる。

EX4 Δ^3 -Carene(B.P.168 $^{\circ}$ ~ 169 $^{\circ}$ at 705mm Hg)

容易に酸化され樹脂状になる。Sylvestrene に異性化され, 塩化水素で処理すると, 塩酸シルベストレン, 塩酸ジペンテンになる。

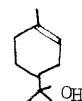
EX5 Thujene



(α -B.P.151 $^{\circ}$ C : β -147 $^{\circ}$ C : at 739mm Hg)

I. 2. Oxyghated Mono-Terpene

酸化物も存在するが, これは Ageod Wood に存在し, 古くなるにつれて酸化され, 酸化物は相応のテルペンより高沸点を有す。

EX1 α -Terpineol

(B.P.219 $^{\circ}$ C)

Camphor, Essential Oil に含まれ, 抱水テルピンの脱水と α -Pinene に硫酸を作用させると得られる。

α -Terpineol は脱水され Dipentene になり, 反応条件によっては他のテルペンになる。

EX2 Fencyl alcohol



(B.P.201 $^{\circ}$ C)

Pinene から生成され, 松油中に見出されている。

EX3 Camphor



樟脳油に含まれ, この中の低沸点分は Pinene, Limone, cineol が含まれている。

I. 3. Aromatic Compound とその他

EX1 P-Cymene



(B.P.176 $^{\circ}$ ~ 177 $^{\circ}$ C)

P-Cymene は木材に存在する, モノテルペンの異性化又は酸化生成されるもので, 木材のものには殆んど存在しない。その他, 芳香族化合物としては高沸点分であるが, Carvacrol, Thymol が存在する。

EX2 フェノール化合物

フェノール化合物の多くは Heart-Wood で生成され, そこに保持されている。

その他、酸、アルデヒド、アルコール、フラボン、等が含まれているが、これらのうち KP 法、その他の過程に於て分解を起しているものもあるだろう。しかし酸、アルデヒド等は高沸点化合物であるので省略する。

II 試料調整

KP 法による Hard-Wood 廃ガス凝集分は異様な悪臭（メルカプタン臭）を発するので、先ずメルカプタンを 5%酢酸鉛溶液を過剰に加え、メルカプチドとして除去し余分の酢酸鉛を水洗除去（分液ロート）し、硫酸ソーダで脱水後、炭酸ガス気流中で減圧蒸溜（20mmHg）を行ったが、試料中にガス発生のため突沸現象を起し、蒸溜出来ないで、直接加熱蒸溜で 110° ～ 170° 溜分を試料とする（茶褐色）。テルペン化合物を含有していると思われる。直接加熱のため熱分解を起し得るかも、又起している成分もあるかも解らない。

III 硫黄分定性テスト

試料少量に金属ナトリウムを加え、完全に黒色が消失するまで、ナトリウム熔融を行う。余分のナトリウムをアルコールにし、加水後、上澄液に酢酸鉛を加えたら白色沈澱（水酸化鉛）を生じたので硫黄分は存在しない。

IV. 薄層クロマトグラフィーによる分離

IV. 1. 吸着剤

薄層クロマト用シリカゲル G, 30g に水 60ml を加え混和、（20 cm×20 cm のガラス板 5 枚分）使用時 105° で 30 分加熱活性化を行う。

IV. 2 発色剤

濃硫酸 + 重クロム酸カリ

IV. 3. 溶媒

マイクロ円形展開法により溶媒選択し、ベンゼン、ヘキサン、アセトニトリル、クロロホルム、四塩化炭素、等の単一又は混合系で適切な溶媒を見つけた。

IV. 4. 展開

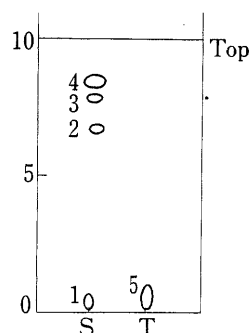


Fig.1

Development of Sample and
Terpine oil

S : Sample

T : Terpine oil

Development : 35min

Developer : Carbon-tetre-chloride

Spot number 3 → Brown → Violet ($R_f = 0.80$)

// 4 → Brown ($R_f = 0.87$)

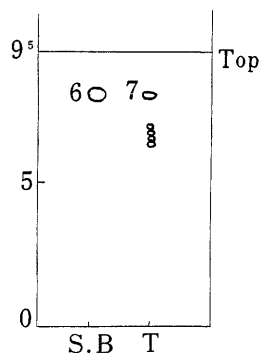


Fig.2

Development of Sample B and
Terpine oil

S.B : Sample B

T : Terpine oil

Development : 35min

Developer : Benzen / methanol (3 : 1)

Spot number 6, 7, → Yellow ($R_f = 0.84$)

Fig 1 のスポット番号 2, 3, 4, を試料 A とする。

Fig 1 のスポット番号 1, を試料 B とする。

Fig 1 の原点部分のスポット番号 1, 5, を Fig2 で見た場合, テレピン油に含有される成分が試料中に存在している様である。

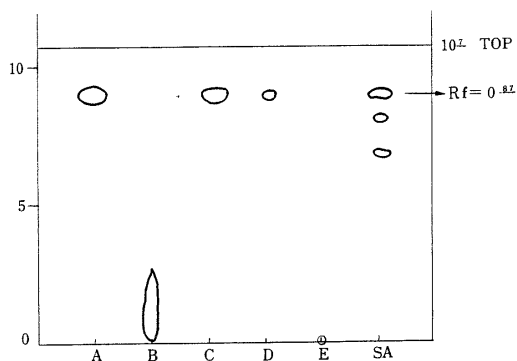


Fig3

Development of Sample A, Terpene and
Related materials

A : Camphene(Brown)

B : Cineol(Green)

C : D-Limonene

D : P-cymene

E : α -Pinene

SA : Sample A

Development : 35min

Developer : Carbon-tetra-chloride

Fig3 で試料 A の三つのスポットの各成分単離を試みたが, うまく単離出来なかった。

V ガスクロマトグラフィーによる分離

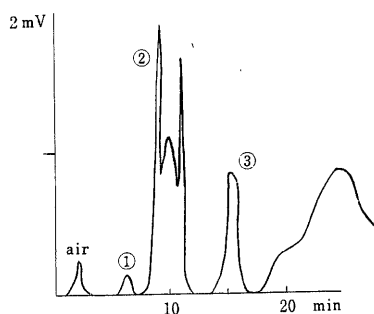


Fig.4

Gas-Chromatogram of Terpine oil

PEG 1.500(100°C)

50ml/min

200mA

Sample Heat : 200°C

ピーク②が α -Pinene。

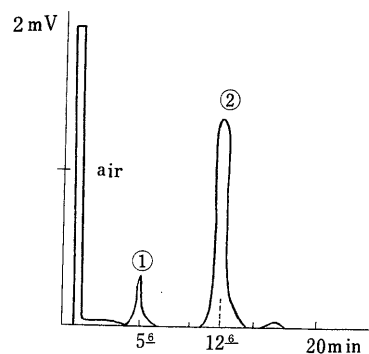


Fig.5

Gas-Chromatogram of Sample

PEG 1.500

60ml/min

200mA

Sample Heat:200°C

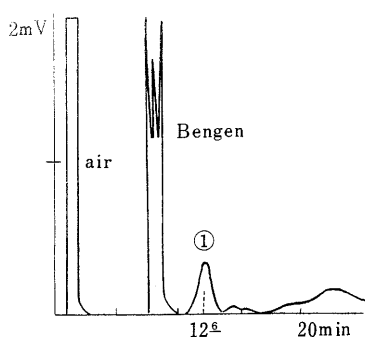


Fig.6

Gas—Chromatogram of Sample A

PEG 1.500

60ml/min

200mA

Sample Heat : 200°C

Fig5のピーク②とFig6のピーク①が同位置にある。

Fig5のピーク①はFig6より見て試料Bに成分が存在する様である。

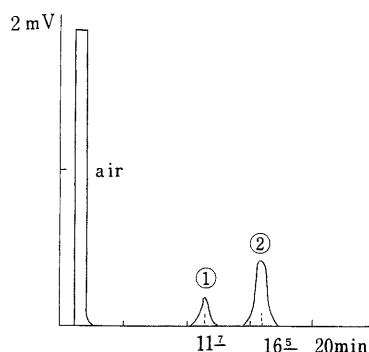


Fig.8

Gas—Chromatogram of Cineol

PEG 1.500

60ml/min

200mA

Sample Heat : 200°C

ピーク①, ②, があり, Cineol が不純か, 異性化合物が生じたかで薄層では分離出来ない。

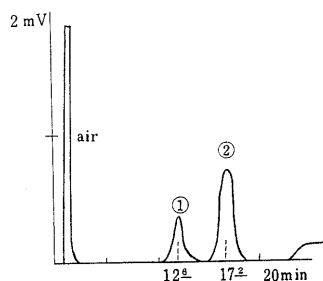


Fig. 7

Gas—Chromatogram of Camphene

PEG 1.500

60ml/min

200mA

Sample Heat : 200°C

ピーク①, ②, は薄層では分離出来ない。おそらく不純物か, 異性化合物が生じたためであろう。

Camphene のクロマトグラムを調べたら¹⁾, ピーク①の近くにある。

VI 考 察

テルペン化合物は木材の抽出成分の項で述べた様に不安定化合物が多い。ガスクロマトグラフィーは相当成分の沸点より可成り高温度(200°C)で操作しているので, 異性化, 熱分解等も起り得る。沸点, 薄層, 参考ガスクロマトグラム¹⁾より見て Pinene, Compnene が試料 A の成分と考えられる。実験結果より Pinene は, 薄層, ガスクロマトグラム共試料 A と異っている。

試料のうち試料 A 成分は Fig7 の Camphene にあると思われる。Fig6 のピーク①は Fig7 のピーク①と同一物質であろう。この物質は Camphene, 又はその異性化合物, 或いは, Camphene 中に含有される不純物であろう。

参考ガスクロマトグラムより Fig7 のピーク①は Camphene と思えるので, 試料 A のクロマトグラム, 即ち, Fig6 のピーク①は Camphene と思う。

問題は, 試料 A の各成分の単離, 究明, 又 Camphene の異性化合物, 不純物の解決, これらによる総合検討を必

要とする。

Note

Analysis of Terpene compounds

参考文献

KEIZO KODAMA

- 1) Gas—chromatography :

化学の領域増刊 46 号 P91

The Chemistry of Wood :

By B,L, Browing

T.L.C Chromatography :

南山堂 P 121~128

MOJI Customs Export Division

Nishi—Kaigandori, Moji—ku, Kita—Kyushu,

Fukuoka—ken