

## 報 文

## 菖蒲根精油の成分について(第1報)

小山英世\*，井口正信\*\*

菖蒲の地下茎精油から、シリカゲルカラムクロマトグラフィーをくりかえし行なって三種のセスキテルペンケトンを単離した。これらはすべて原植物に固有の臭をもった無色の液体であり、お互いに单環性ケトンの異性体である。この3ケトンを shyobunone, epishybunone 及び isoshybunone と名づけた。shybunone は costunolide から化学的に誘導された 2-isopropenyl-3-methyl-3-vinyl-6-isopropyl cyclohexanone と同一物であり epishybunone は shyobunone の C-2 におけるエピマーであり、又 isoshybunone は shyobunone の C-2 に結合したイソプロペニル基の代りにイソプロピリデン基が結合したものであることを確認した。

## 1. 緒 言

菖蒲(Acorus Calamus Linne)の地下茎より得られる精油の成分は産地によりかなり相違する。日本産菖蒲根精油の成分に関する研究は古くから行なわれ、1902年 Thomes 等<sup>1) 2) 3)</sup>は次の成分を検出した。

- 1) n-ヘプチル酸、パルミチン酸
- 2) 酸 C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>
- 3) オイゲノール、クレゾール
- 4) アザリルアルデヒド、アザロン、パラザロン
- 5) カラメオン C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>、カラメン C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>

朝比奈<sup>4)</sup>はメチルオイゲノールを、朝比奈、今井<sup>5)</sup>はセスキテルペン C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>の存在を報告している。又林等<sup>6)</sup>は北海道産の菖蒲根精油から二環性セスキテルペンアルコール(カラメノール C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O)やリモネンを検出している。

日本産菖蒲の地下茎を水蒸気蒸留して得られる原精油からシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより3種のセスキテルペンケトン(Shybunone, Epishybunone, Isoshybunone), カラメンジオール(カラメオン), 未知セスキテルペンジオール及びアザロンとその異性体を分離した。

3種のケトンはいずれも天然物として初めて分離されたものであり、その化学構造を決定したので報告する。

## 2. 実験結果及び考察

分離された3種のケトンはいずれもガスクロマトグラフ、薄層クロマトグラフにより単一と認められたが、更に減圧蒸留により精製した。

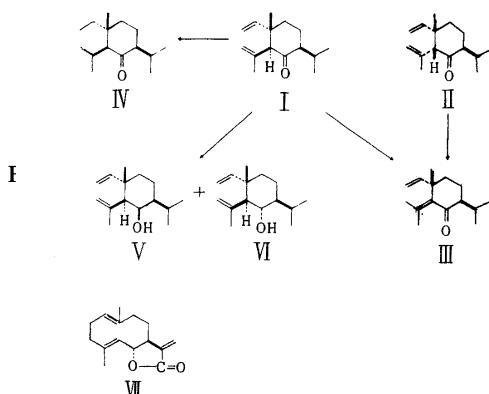


Fig. 1 Structures of Shybunone(I), Epishybunone(II), Isoshybunone(III) and those Related Compounds

Shybunone( )は菖蒲根精油特有の刺戟臭を有する液体で、シリカゲル及びアルミナの薄層クロマトグラフにおけるR<sub>f</sub>値は、展開溶媒 n-ヘキサン:クロロホルム 2:1の場合、各々0.3, 0.63、ベンゼンの場合各々0.44, 0.60である。高分解能質量スペクトルにより, M<sup>+</sup> 220, 分子式 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O と決定した。赤外吸収スペクトル(液膜)は第2図Aのとおりであり、次の吸収が認められる。

\* 名古屋税關四日市支署、四日市市千歳町5-1

\*\* 名城大学薬学部、名古屋市昭和区天白町八事裏山

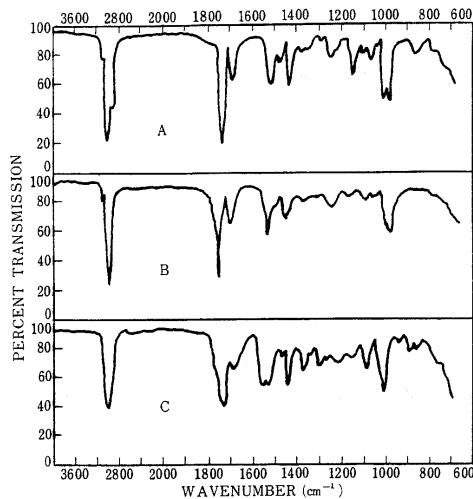


Fig. 2 IR Spectra of Shyobunone (A),  
Epishyobunone (B), and Isoshyobunone (C)  
(Liquid Film)

3100 $\text{cm}^{-1}$	末端二重結合の $\text{asCH}_2$
1710 $\text{cm}^{-1}$	六員環ケトンの $\text{C=O}$
1639 $\text{cm}^{-1}$	末端二重結合の $\text{C=O}$
1415 $\text{cm}^{-1}$	末端二重結合の $\text{CH}_2$ in
1386 $\text{cm}^{-1}$	イソプロピル基等の $\text{sCH}_3$
1375 $\text{cm}^{-1}$	イソプロピル基の骨格振動
1178 $\text{cm}^{-1}$	ビニル基の $\text{CH}$
995 $\text{cm}^{-1}$	ビニル基の $\text{CH}_2$
910 $\text{cm}^{-1}$	ビニリデン基の $\text{CH}_2$
891 $\text{cm}^{-1}$	ビニリデン基の $\text{CH}_2$

紫外吸収スペクトルは  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  206  $\mu\text{m}$  ( $\epsilon = 3010$ ) である。核磁気共鳴吸収スペクトル(四塩化炭素, 60Mc)は第3図のとおりであり、第1表のように解析することが出来る。

から 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンを作ること

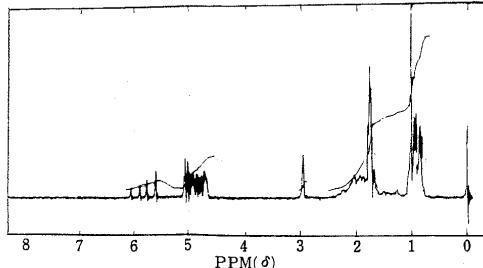


Fig. 3 NMR Spectrum of Shyobunone  
( $\text{CCl}_4$ , 60Mc)

Table 1 NMR Spectrum of Shyobunone

$\delta$ (ppm)		J(cps)	Proton Number	Assignment
0.87	d	6.4	6	$\text{CH}_3 >\text{CH}-$
0.90				$\text{CH}_3$
1.02	s		3	$\geqslant\text{C}-\text{CH}_3$
1.76	near s		3	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$
2.95	s		1	$\geqslant\text{C}-\text{H}$
4.65-5.10	m		4	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv$ $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$
5.82	q	18, 10	1	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv$

( $\text{CCl}_4$ , 60Mc)  
(Abbreviations. d: doublet. m: multiplet. q: quartet. s: singlet)

はできなかった。

酸化白金を触媒として I を接触還元すると M<sup>+</sup>224 の還元体 をうる。その赤外吸収スペクトル(液膜) (第4図 A)及び核磁気共鳴吸収スペクトル(四塩化炭素,

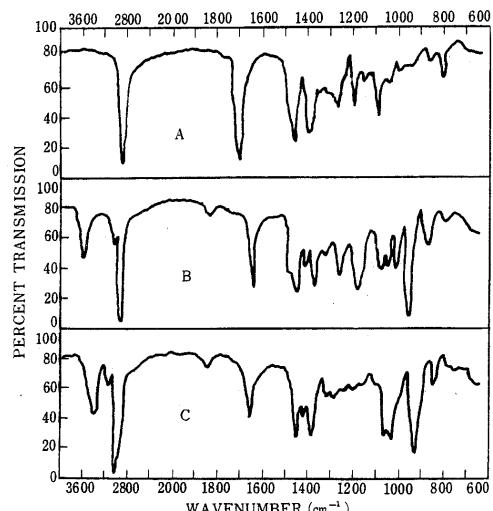


Fig. 4 IR Spectra of Ketone IV(A), Alcohol V(B), and Alcohol VI(C)  
(Liquid Film)

60Mc)より不飽和結合の消滅が確認される。それ故は二重結合2個を有する单環性セスキテルペンケトンである。

以上の条件を満たす化合物として、1964年、Kulkarni, Kelkar等<sup>7)</sup>がCostus root oilからえられるラクトンCostunolide( )より誘導して合成したセスキテルペンケトン2-isopropenyl-3-methyl-3-vinyl-6-isopropyl-cyclohexanone( )が考えられ、依頼に応じて Kelkarより送付された の赤外吸収スペクトル図と核磁気共鳴吸収スペクトル図とはのそれと一致した。

を水素化リチウムアルミニウムで還元すると二種のアルコールV(収率58.3%)及び(収率8.7%)をうる。いずれもM<sup>+</sup>222, 赤外吸収スペクトル(液膜)は第4図B, Cのとおりであり、Vの核磁気共鳴吸収スペクトル(四塩化炭素, 60Mc)は第5図のとおりで

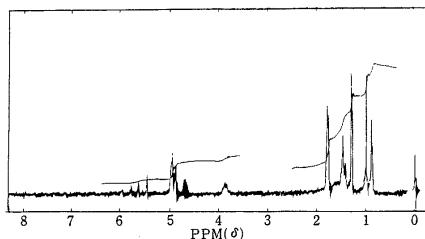


Fig. 5 NMR Spectrum of Alcohol V (CCl<sub>4</sub>, 60Mc)

ある。の赤外吸収スペクトルは、Kulkarni等がIに誘導する前段の化合物の吸収と一致する。

以上よりShyobunoneはケトンと同一の化合物であり、構造式の立体構造をもつ。

Epishyobunone( )もに類似の臭を有する液体で、赤外吸収スペクトル(液膜)(第2図B)はのスペクトルによく類似し、1710, 1641, 1370, 912, 890cm<sup>-1</sup>に吸収をもつ、質量スペクトルはM<sup>+</sup>220で、m/e192(M-28, ケトンにはない)のピークをのぞけばよくのスペクトルに類似している。核磁気共鳴吸収スペクトル(重クロロホルム, 60Mc)を第6図、その解析を第2表に示したが、これも又のスペクトルと酷似している。紫外吸収スペクトルは $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  207m $\mu$ (=3400)である。

ShyobunoneとEpishyobunoneの旋光分散曲線(メタノール)は次のとおりで、Shyobunoneは弱い正のコットン効果を、Epishyobunoneは強い負のコットン効果を示す。

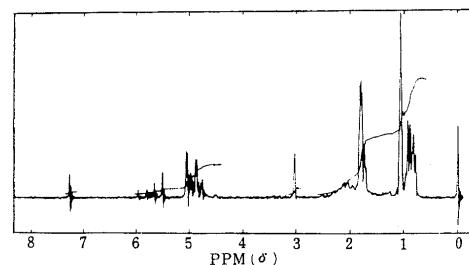


Fig. 6 NMR Spectrum of Epishyobunone (CDCl<sub>3</sub>, 60Mc)

Table 2 NMR Spectrum of Epishyobunone

$\delta$ (ppm)		J(cps)	Proton Number	Assignment
0.84	d	6.0	6	$\text{CH}_3 > \text{CH}-$
0.88	d			$\text{CH}_3$
1.05	s		3	$\equiv \text{C}-\text{CH}_3$
1.79	near s		3	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$
3.03	s		1	$\equiv \text{C}-\text{H}$
4.75-5.05	m		4	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv$ $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$
5.73	q	18, 10	1	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv$

(CDCl<sub>3</sub>, 60Mc)

Shyobunone	Epishyobunone
$\text{P}\phi_{318}+18.7$	$\text{T}\phi_{315}-89$
$\text{T}\phi_{275}-121$	$\text{P}\phi_{279}+111$
$\text{A}+140$	$\text{T}\phi_{244}+79$
	$\text{P}\phi_{214}+109$

が強い負のコットン効果を示す理由は、カルボニル基の位についているイソプロペニル基がaxialであるためと考えられる。

これらの結果からEpishyobunoneはShyobunoneのイソプロペニル基の立体配置を異にするエピマーと推定される。

Isoshyobunone( )も特臭を有する液体で、

$M^+$  220, 赤外吸収スペクトル(液膜)は第2図Cのとおりで次の吸収が認められる。

1678 $\text{cm}^{-1}$	,	- 不飽和ケトンの $\text{C}=\text{O}$
1633 "		末端ビニル基の $\text{C}=\text{C}$
1614 "	,	- 不飽和ケトンの $\text{C}=\text{C}$
995 "		ビニル基の $\text{CH}$
912 "		ビニル基の $\text{CH}_2$

核磁気共鳴吸収スペクトル(重クロロホルム, 60Mc)は第7図のとおりであり, 第3表のように解析することができる。

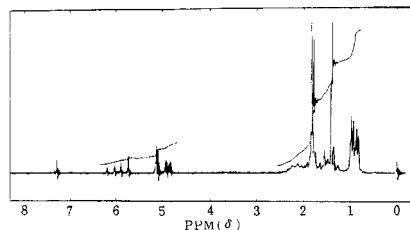


Fig. 7 NMR Spectrum of Isoshyobunone  
( $\text{CDCl}_3$ , 60Mc)

Table 3 NMR Spectrum of Isoshyobunone

$\delta$ (ppm)		J (cps)	Proton Number	Assignment
0.88	d	6.6	6	$\text{CH}_3 > \text{CH}-$ $\text{CH}_3$
0.92	d	6.8		
1.39	s		3	$\geqslant \text{C}-\text{CH}_3$
1.80	s		6	$\text{CH}_3 > \text{C}=\text{C} <$ $\text{CH}_3$
1.83	s			
4.83-5.13	m		2	$\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$
5.96	q	18, 10	1	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}=<$

( $\text{CDCl}_3$ , 60Mc)

紫外吸収スペクトルは次のとおりである。

$\text{max}(\text{m}\mu)$

252

4180

204 2490

施光分散曲線(メタノール)は負のコットン効果を示す。

T 345	- 29.2
P 305	0
T 278	- 37.2
P 237	+ 38
T 228	+ 21

以上の結果より Isoshyobunone の化学構造は  
- 不飽和ケトンの構造式 が予想される。

カルボニル基と共に二重結合がある式のイソプロピル基の位置がないことは, 240~260  $\text{m}\mu$  領域における施光分散曲線が負のコットン効果を示すことが明らかである。即ち の構造式の場合は cisoid 左巻き型で負のコットン効果を示すが, の式のイソプロピル基に共役二重結合があれば cisoid 右巻き型となり, 正のコットン効果を示すはずだからである。

Shyobunone 及び Epishyobunone をソジウムメトキサイドで処理するといずれも Isoshyobunone に異性化する。

Epishyobunone 及び Isoshyobunone がそれぞれ構造式 及び の立体構造をもっと考えると以上の結果を最もよく説明することができる。

これら三重のケトンは Costunolide( )のような大環状のケトンから生成したものと考えられる。

### 3. 実験

#### 3-1 精油の抽出

10月に採取した生の菖蒲の地下茎を, 根がついたまま表面の水分が除かれる程度に風乾し細切したもの 11kg を水蒸気蒸留し, その留分を食塩で塩析し, エーテル抽出を行ない, エーテル層を芒硝で脱水後, 常圧蒸留によりエーテルを留去した。蒸留の終点近くでは水浴の温度を 100 にあげ, 蒸留残として 57.6g の精油を得た(収率 0.52%)。この精油は特有の刺戟臭を有する淡黄色透明の液体である。

#### 3-2 精油のカラムクロマト分離

シリカゲル(Mallinkrodt, 100mesh)300g をつめた径 40 mm のカラムを用いて原精油 20g を分離した。移動相としては石油エーテル(40-55 の留分)を用い, これにエチルエーテル, メタノールを加えて順次極性をあげた。約 100ml ごとの溶出液についてガラスロマトグラフィー(SE-30, 160 又は PEG-20M, 190/N<sub>2</sub>, FID)及び薄層クロマトグラフィー(シリカゲル/クロロホルム)を行ない, 同一の組成を有すると

考えられる部分を集めた。そのおもなものは第4表のとおりである。

Table 4 Column Chromotography of Sweet-frag Oil on Silica Gel

Fraction	Solvent		Residue ( g )	Components	
	No.	Pet. Ether : Et <sub>2</sub> O	Volumes ( ml )		
29	10 : 1		90	3.00	Shyobunone
30-32	〃		180	2.34	Epishyobunone Isoshyobunone
44-57	5 : 1		1160	5.70	Isomer of Asarone?
58-60	〃		300	0.35	Calameone
61-72	3 : 1		1200	2.16	Unknown Sesquiterpene diol

上で分離した No.30 - 32 のフラクション 1.31g について、シリカゲル 75g をつめた径 20 mm のカラムを用いて、ベンゼンによりクロマト分離し、上と同様の方法で第 5 表のような結果を得た。

Table 5 Column Chromatography of Fraction No.30-32 on Silica Gel

Fraction No.	Solvent (Benzene) (ml)	Residue (mg)	Components
11-14	40	140	Sohybunone
17-27	110	450	Epishybunone
32-38	70	320	
43-63	210	150	Isoshybunone

こうして得られた 3 種のケトンは、ガスクロマトグラフ及び薄層クロマトグラフにより単一と認められる。これらは 12 mmHg の減圧下、ミクロ蒸留により更に精製された。

### 3 - 3 Shyobunone( )の分子式の決定

日立製 RMU - 6E 型高分解能質量分析計を用い、試料の  $M^+$  ピーク ( $m/e220$ ) が標準物質  $2\beta$  - di - t - butyl cresol ( $C_{15}H_{24}O$   $M^+ 220$ ) のそれと全く重なることを確認した。又  $CH_3 - \bigcirc - N - N - \bigcirc - CH_3$  ( $M^+ 220$ ) を標準物質とした時  $M^+$  ピークが分離することか、試料の  $M^+$  ピークが明らかに出現していることを確認した。それで、この分子式は  $C_{15}H_{24}O$  である。

### 3 - 4 の接触還元

試料 54.4mg をメタノール 6ml に溶解し、酸化白金 10.5mg を加えて常温常圧で 1.5 時間攪拌しながら接触

還元し、触媒を口別後、減圧下にメタノールを除去してえた液体について物理定数を測定した。

### 3 - 5 の水素化リチウムアルミニウムによる還元

試料 102mg を 5ml の無水エーテルに溶解し、これに水素化リチウムアルミニウム 101mg を無水エーテル 20ml にとかした溶液を滴下しながら加え、一夜放置後更に 4 時間攪拌した。反応後水を除々に加えて未反応の試薬を分解し、5% 塩酸を滴下して不溶分を溶解後 3 回エーテル抽出を行なった。エーテル層は無水硫酸マグネシウムで乾燥後蒸発濃縮し、濃縮残さを、10g のシリカゲルを用い、ベンゼン及びクロ・ホルムを移動相としたカラムクロマトグラフにかけると、液状のセスキテルペンアルコール V 及び をそれぞれ 60mg、9mg えた。

### 3-6 のソジウムメトキサイドによる異性化

試料 750mg を、メタノール 100ml にナトリウム 2.5g を加えて得たナトリウムメトキサイド液と 48 時間加熱還流させたのち、希塩酸で中和し、エーテル層を水洗後硫酸マグネシウムで乾燥し、エーテルを留去した。残留物はガスクロマトグラフィー(PEG - 20M, 14%, Celite 545, 3 mm × 1.7m, 130 °C, N<sub>2</sub>)及び薄層クロマトグラフィー(シリカゲル/ベンゼン)により、Isoshybunone( )に異性化した事を確認した。上記ガスクロマトグラフの条件では、ケトン I, 、のシクロヘキサノールに対する相対保持容量はそれぞれ、7.56, 6.42, 7.05 である。ガスクロマトグラフにより分取したフラクションの赤外吸収スペクトルも、のそれと一致した。

### 3-7 のソジウムメトキサイドによる異性化

試料 170mg を、メタノール 40ml にナトリウム 1g を加えて得たナトリウムメトキサイド液と 18 時間加熱還流させたのち、希塩酸で中和し、エーテルで抽出し、エーテル層を水洗後硫酸マグネシウムで乾燥し、エーテルを留去し 85mg の残留物を得た。これを分取ガスクロマトグラフィー(PEG - 20M%, Celite545, 14 mm × 1m, 150 °C / N<sub>2</sub>, 100ml/min)で V<sub>R</sub>2400 ~ 3400 の部分から無色液体 50mg を得た。これの赤外吸収スペクトルは Isoshivobunone( )のスペクトルと一致する。

本報は名古屋大学理学部平田研究室における研修で行なった研究の一部であり、*Tetrahedron letters*へ投稿中である。

御指導いただいた平田教授をはじめとする研究室の

皆さんに感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) H . Thomes , R . Beckstroem , *Ber.* , **34** 1021  
- 1023(1901)
- 2 ) H . Thomes , R . Beckstroem , *Ber.* , **35** 3187  
- 3195(1902)
- 3 ) H . Thomes , R . Beckstroem , *Ber.* , **35** 3195  
- 3200(1902)
- 4 ) 朝比奈泰彦 , 薬誌 , **26** 993 - 999(1906)
- 5 ) 朝比奈泰彦 , 今井栄三 , 薬誌 **34** 1257 - 1262  
(1914)
- 6 ) 林嘉吉 , 君野留推 , 北工試 **22** 1 - 25(1929)
- 7 ) G . H . Kulkarni , G . R . Kelkar ,  
S . C . Bhattacharyya , *Tetrahedron* , **20** 1301 - (1  
964)

On the Components of Sweet-flag oil( )

Hideyo KOYAMA  
NAGOYA Customs Yokkaichi Branch  
5 - 1 Chitose-cho , Yokkaichi city

Masanobu IGUCHI  
MEIJO University  
Tempaku-cho , Showaku Nagoya city

Three new sesquiterpenic Ketones were isolated from the essential oil of the rhizome of sweetflag(*Acorus calamus L.* ; Japanese name, " shyôbu ") by repeated silica gel column chromatography.

All of them were colorless liquids , having the odor proper to the original wild plant. They were monocyclic Ketone isomers one another and named shyobunone , epishyobunone and isoshyobunone, respectively.

Shyobunone was proved to be identical with 2 -isopropenyl-3 -methyl-3 -vinyl-6 -isopropyl -cyclohexanone transformed chemically from costunolide. Furthermore. it was confirmed that epishyobunone was an epimen of shyobunone at C-2 and isoshyobunone had an isopropylidene group instead of the isopropenyl group at C-2 of the structure of shyobunone.

Received July 31 1968