

報 文

フェニルグルシド酸エチルエステル異性体の MAS及びNMRスペクトルによる分析

出 来 三 男^{*}, 吉 村 実^{**}

いちご様の香気をもつ合成香料 Aldehyde C₁₆ に混在する少量成分をガスクロマトグラフィーを直結した質量分析計により同定し, 合成香料が単一成分か, 調合香料かについて検討した。少量成分として, Acetophenon, Cinnamyl butenoate, Methyl cinnamate, Methyl phenyl glycidate, Ethyl phenyl glycidate などが確認された。Acetophenon は合成原料が混入したものであるが, Methyl phenyl glycidate, Ethyl phenyl glycidate は調合の目的で添加したものと考えられる。主要成分である Ethyl methyl phenyl glycidate は2つのピークを示し, それぞれ, cis 及び trans 異性体によることを確認し, これらのマススペクトル及び H¹ - NMR, C¹³ - NMR スペクトルについて考察した。

1 緒 言

天然いちごのフレーバーとして約 150 種の成分が確認されているが¹⁾, このような天然成分とは無関係に, いちご様のフレーバーを持つ化合物としてフェニルグルシド酸エステルが知られている。これらの合成香料のなかで, いわゆる Aldehyde C₁₆ と呼ばれている Ethyl - 3 - methyl - 3 - phenyl glycidate は, いちご様フレーバーを持つ食品添加香料としてわが国にもかなりの量が輸入されている。輸入されている Aldehyde C₁₆ にはいろいろなタイプのものがあり, これらをガスクロマトグラフィーで分離すると, 二つの主要ピークのほかに, いくつかの少量成分のピークが検出される。

ここでは, 単一化合物として輸入されている Aldehyde C₁₆ に混在する微量成分の種類及び主要な二つの異性体成分の H¹ - NMR, C¹³ - NMR 及び MAS スペクトルについて考察した。

2 . 実 験 方 法

2 . 1 試 料

Ethyl methyl phenyl glycidate (Ritter International) 及び Aldehyde C₁₆ (Givauden and Cia)を用いた。

これらの赤外吸収スペクトルを Fig. 1 に示した。

2 . 2 カラムクロマトグラフィーによる分離

内径 2.0cm, 長さ 70cm のガラス管にシリカゲル (100 ~ 200 メッシュ) を詰め, クロロホルムを溶出液として分画した。分取した各フラクションは, ガスクロマトグラフィーにより単一成分であることを確認した。

2 . 3 ガスクロマトグラフィー (GC)

装置: 島津 GC - 5APF; カラム: OV - 101 (5%), chromosorb WAW DMCS (80 ~ 100 メッシュ), ガラスカラム 4m × 3mm; カラム温度: 80 ~ 260 °C / min; 注入口温度: 280 °C; キャリヤーガス: ヘリウム 60ml / min; 検知器: FID .

2 . 4 GC-MS の測定

装置: 島津 LKB9000; ガスクロマトグラフィーの条件は, 2 . 3 の条件にほぼ一致させた。

マススペクトルは, イオン化電圧 20eV 又は 70eV, イオン電流 60μA, 加速電圧 3.5KV で測定し, データー処理は GC - MSPAC300 を用いた。また, 精密質量分析は, MID - PM を直結した GC - MS により行い, データー処理はすべて GC - MSPAC300 で行った。

2 . 5 NMR スペクトルの測定

H¹ - NMR スペクトルは, 日立 R - 22, C¹³ - NMR スペ

^{*} 大蔵省関税中央分析所 千葉県松戸市岩瀬 531

^{**} 長崎大学薬学部 長崎市文教町

クトルは、日立 R-26 (FT NMR) により測定した。溶媒 CDCl_3 、内部標準 TMS、試料濃度は約 100mg/ml.

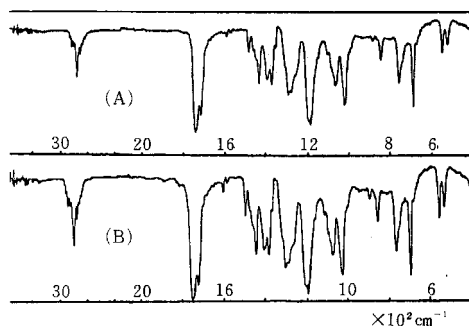


Fig. 1 Infrared spectra of Aldehyde C_{16}
(A) : Litter International, (B) : Givauden and Cia

3. 実験結果及び考察

3・1 GC 及び GC-MS による混合成分の確認

Aldehyde C_{16} はいご様の芳香をもつ粘稠な液体である。これらの合成香料をガスクロマトグラフィーにより分離すると、いくつかのピークが検出される。Fig. 2 に各試料のガスクロマトグラムを示した。両試料のガスクロマトグラムを比較すると、微量成分の組成が異っており、二つの主要な成分の相対比にも差がみられる。これらの微量成分のマスペクトルを Fig. 3~6 に示した。

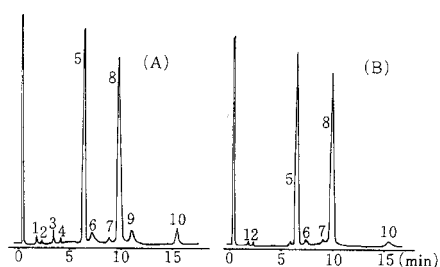


Fig. 2 Gas chromatograms of Aldehyde C_{16}
(A) : Litter International, (B) Givauden and Cia.

Peak No. 1 では $m/e105$ が基準ピークとなっており、 $m/e77$ の存在からベンゾイルの部分構造が考えられる。分子イオン M^+120 、 $m/e43$ などからアセトフェノンと同一した。Peak No. 2 も $m/e105$ が基準ピークである。分子イオン M^+178 、フラグメントイオン $m/e91$ 、 $m/e77$ から

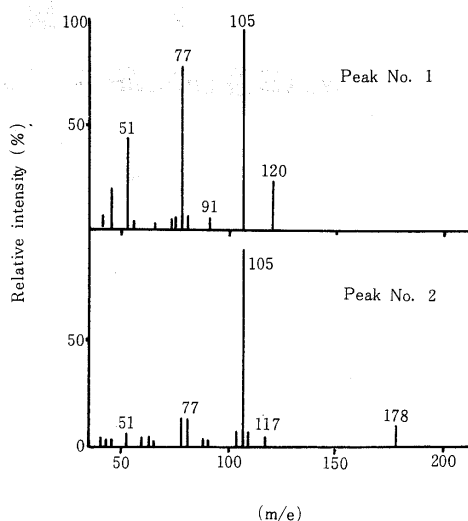


Fig. 3 Mass spectra of minor component of Aldehyde C_{16}
Peak numbers are same as cited in Fig. 2.

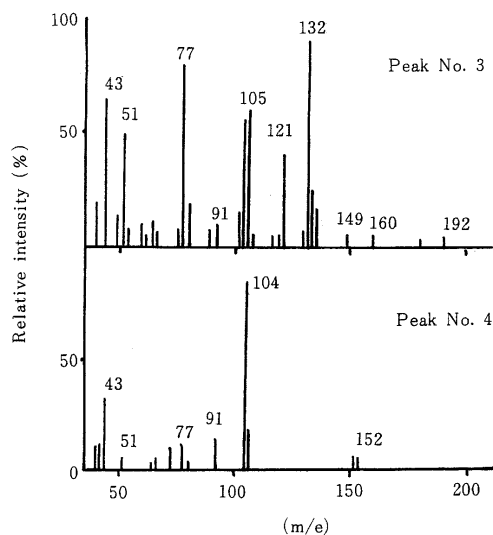


Fig. 4 Mass spectra of minor component of Aldehyde C_{16}
Peak numbers are same as cited in Fig. 2.

フェナシルアセテートと同一した。Peak No. 3 の分子

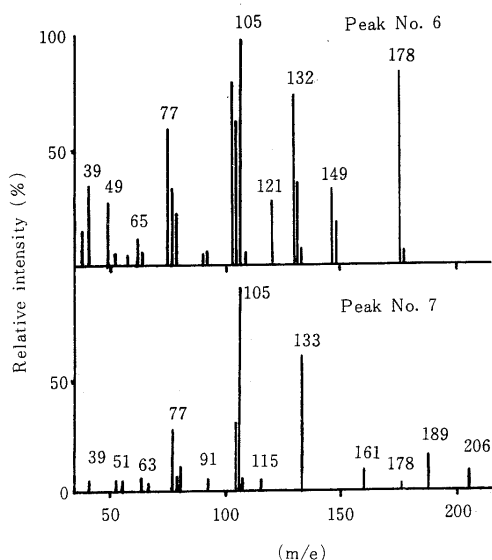


Fig. 5 Mass spectra of minor component of Ald-ehyde C₁₆
Peak numbers are same as cited in Fig.2.

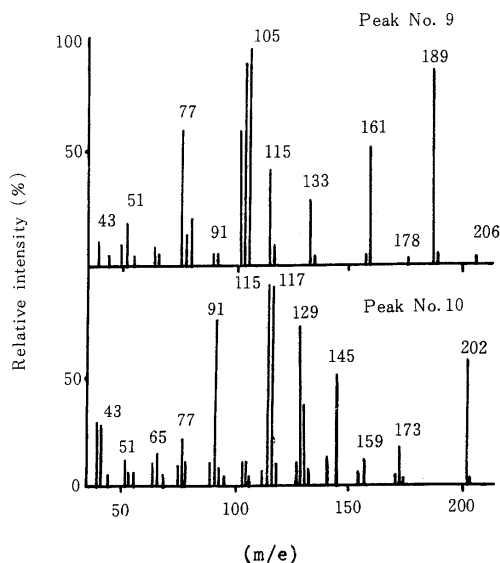


Fig. 6 Mass spectra of minor component of Ald-ehyde C₁₆
Peak numbers are same as cited in Fig.2.

イオン $M+192$ は弱いピークとして現われており, $m/e132$, $m/e105$, $m/e91$, $m/e77$ などフェニルグリシデートに特徴的なフラグメントイオンが観察される。Peak No. 3成分をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分取し, その H^1 -NMR スペクトルを測定した。Fig.7 に示したように, 7.3ppm にモノ置換ベンゼンのプロトンが現われており, 1.32ppm の三重線, 4.25ppm の四重線はそれぞれエチルエステルの $CH_3 - CH_2 - O -$ プロトンに帰属される。3.33ppm と 4.02ppm の二つの二重線は, エポキシドの及び 位炭素の $CH -$ プロトンに相当する。マススペクトル及び NMR スペクトルの結果から, Peak No. 3成分は Ethyl - 3 - phenyl glycidate と同定した。

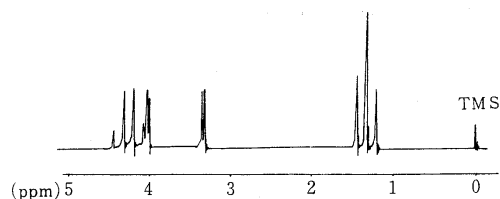
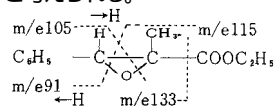


Fig.7 H^1 - NMR spectrum of Peak No.3 obtained by silica gel column chromatography

Peak No. 4 は分子イオン $M+152$, フラグメントイオン $m/e104$, $m/e91$, $m/e77$ から容易に Methyl cinnamate と同定した。Peak No. 6 では, $M+178$ に強い分子イオンピークが現われており, $m/e149$, $m/e132$, $m/e121$, $m/e105$, $m/e91$, $m/e77$, $m/e43$ などのフラグメントイオンから, Methyl - 3 - phenyl glycidate と同定した。

Peak No. 7 及び No. 9 は類似したフラグメントイオンを示しており, $M+206$, $m/e133$, $m/e115$, $m/e105$ などが特徴的なイオンである。しかし, 各フラグメントイオンの強度が両者においてかなり異っており, Peak No. 9 では $m/e189$ ($M^+ - OH$), $m/e161$ ($M^+ - 45$) などが顕著である。3・2で考察するが, Peak No. 7 及び No. 9 では $m/e132$ が観察されず, $m/e133$ が現われている。精密質量分析の結果, $m/e133$ は C_9H_9O ($Mu=133.06638$) であり, エポキシドの結合が単純開裂して生成したイオンと考えられる。 $m/e115$ は $M^+ - 91$ に相当しており, 水素転位によりベンジル基が脱離して生成したイオンと考えられる。このような開裂から, Peak No. 7 及び No. 9 は, Ethyl - 2 - methyl - 3 - phenyl glycidate の cis, trans 異性体と考えられる。



Peak No.10 は分子イオン M^+202 , $m/e172$, $m/e145$, $m/e129$, $m/e117$ 及び $m/e91$ などの各フラグメントイオンから cinnamyl butenoate と同定した。

Ethyl methyl phenyl glycidate は Acetophenon とモノクロル酢酸エチルとの Darzens 反応によって合成されるので²⁾, ここで確認された微量成分のうち, Acetophenon は合成のさいに混入する不純物と考えられる。

Methyl cinnamate, Cinnamyl butenoate, Phenacyl-acetate などが反応の副生物であるかは明らかでない。しかし, Methyl phenyl glycidate, Ethyl phenyl glycidate は調査のために添加されたものであろう。

3・2 主要成分の MAS 及び NMR スペクトル

ガスクロマトグラムにおいて主要成分である Peak No. 5 及び No. 8 の成分をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分取し, それぞれのスペクトル挙動を比較した。クロロホルムを溶出液として分離した場合, Peak No. 8 成分が先に溶出してくる。

Fig. 8 に示したように Peak No. 5 (Fraction 5) と Peak No. 8 (Fraction 3) のマスペクトルはよく一致しており 分子イオン (M^+206) 及び NMR スペクトルから Ethyl methyl phenyl glycidate の異性体である。芳香族エポキシドではベンジル位水素の脱離による $M^+ - 1$ イオンが観察されるが³⁾, この異性体の場合も, $m/e205$ ($M^+ - 1$) が分子イオンよりも強く現われている。基

準ピーク $m/e132$ は精密質量分析の結果 C_9H_8O ($Mu = 132.02115$) のフラグメントによるものである。このフラグメントは, エポキシドのアルキル基が転位して 開裂したものか, あるいは, McLafferty 転位によりエステル部分からオレフィンを脱離したのち, CH_2O_2 を失ったものと推定されるが, 準安定イオン $m^+97.9$ の存在は $m/e178$ $m/e132$ の経路を支持しており, 後者の開裂をとる可能性が高い。

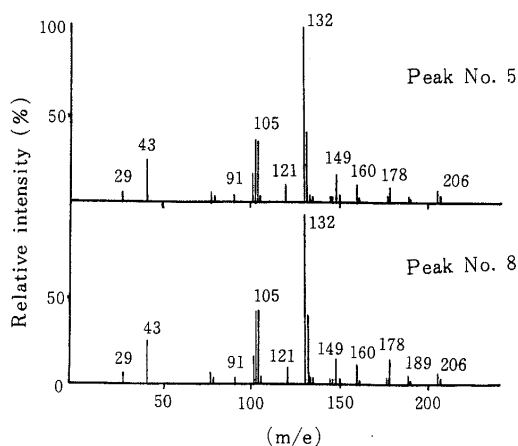
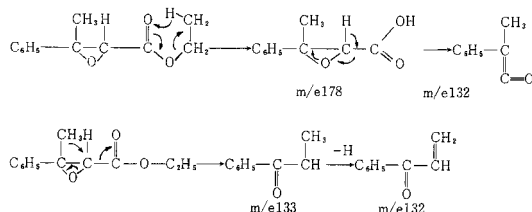


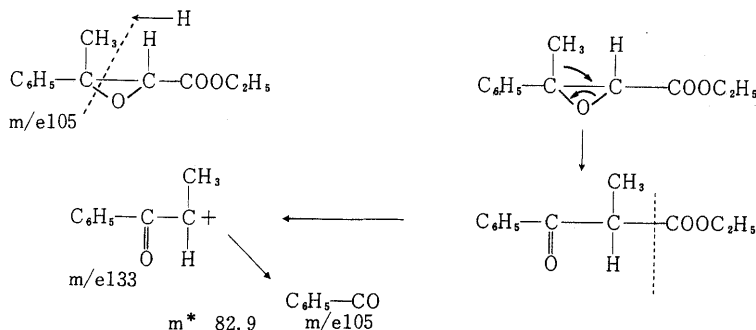
Fig.8 Mass spectra of Peak No.5 and Peak No.8

Peak numbers are same as cited in Fig.2.



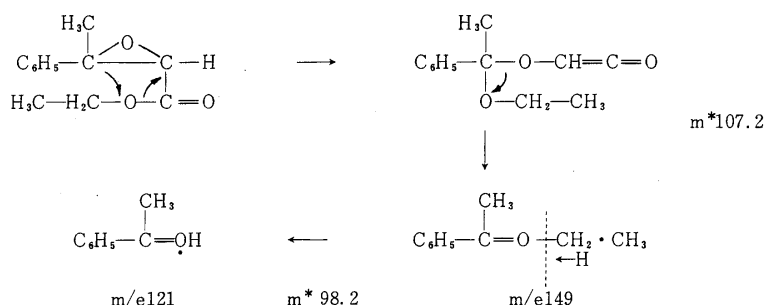
$m/e105$ は精密質量分析により C_7H_5O ($Mu = 105.03406$) が与えられる。このフラグメントは, 水素転位を伴うトランスアニユラー開裂⁴⁾では説明できない。エポキシケ

トンでは 開裂は重要でないとされているが⁶⁾, この場合では, 恐らくアルキル基の転位により 開裂が起り, さらに C_2H_4 を脱離して生成する経路が考えられる。



この開裂は準安定イオン $m^*82.9$ の存在からも説明できる。

$m/e149$ も特徴的なフラグメントイオンである。このフ



このような開裂パターンから, Peak No. 5 及び No. 8 は, Ethyl - 3 - methyl - 3 - phenyl glycidate の cis 及び trans 異性体と考えられるが, マススペクトルから cis と trans を区別するフラグメントイオンは見出せない。

一方, Peak No. 5 及び No. 8 の NMR スペクトルは明らかに異った化学シフトを示している。すなわち, Fig. 9 に示したように, Peak No. 5 ではエチルエステルの CH_3 - と $-\text{CH}_2-$ プロトンは, Peak No. 8 のものより約 0.5ppm 低磁場側へシフトしている。エチルエステルに対する電気陰性原子の誘起効果は, cis, trans で変わらないと考えられるので, このような化学シフトの相違は, カルボニル基の空間的な異方性効果に起因するものと考えられる。trans ではエステル部分の自由回転はかなり束縛されるので, カルボニル基により反しゃへいされ, したがってエステルの各プロトンは低磁場側へシフトしてくるものと考えられる。エポキシドに結合したメチルプロトンは, cis, trans でほとんど化学シフトに差がないが, メチルプロトンは cis 型のほうが低磁場側へシフトし

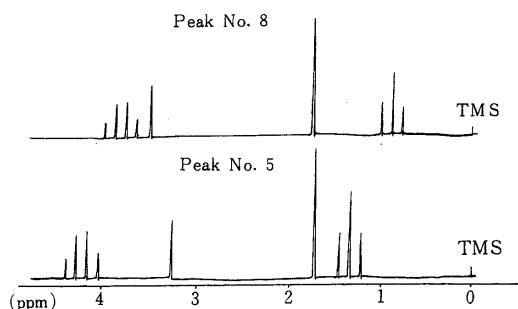


Fig. 9 H^1 - NMR spectra of Peak No.5 and Peak No.8 obtained by silica gel column chromatography
Peak numbers are same as cited in Fig.2.

ラグメントイオンは, 分子イオンから C_2HO_2 を脱離したのち, さらにオキシニウムイオンを失って生成したものと考えられる⁵⁾。

ている。

一方, Fig.10, 11, 12, 及び 13 に示したように, C^{13} - NMR では, Peak No. 5 及び No. 8 ともに 14.20ppm にエポキシドに結合したメチル炭素が現われており, エチルエステル部分のメチル炭素は cis 型で 16.96ppm, trans 型で 24.67ppm となっており, プロトンの場合と同様に化学シフトにかなり差がみられる。しかし, メチレン炭素の化学シフトにはほとんど差がないが, エポキシドのメチン炭素は trans 型が低磁場側へ約 2ppm シフトしている。これらの C^{13} の化学シフトは不完全プロトン照射法により測定して帰属した。ベンゼン環の炭素は 124 ~ 147ppm に現われており, 不完全プロトン照射法によるプロトンデカップリングによりモノ置換ベンゼンであることは容易に確認できる。また, カルボニル炭素は, 167.43ppm に現われており, NOE によりシグナル強度が小さくなっている。

このような H^1 及び C^{13} - NMR における化学シフト及びマスフラグメントの挙動から, 分取した Peak No. 5 及び No. 8 成分は, それぞれ, cis Ethyl - 3 - methyl - 3 - phenyl glycidate 及び trans Ethyl - 3 - methyl -

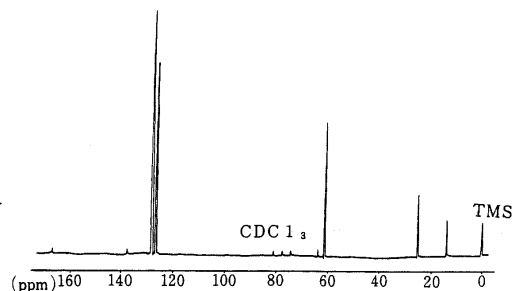


Fig. 10 C^{13} - NMR spectrum of Peak No.5
Peak number is same as cited in Fig.2.

3 - phenyl glycidate と同定した。

4 総 括

いちご様の香気を持つ合成香料 Ethyl - 3 - methyl - 3 - phenyl glycidate に混在する微量成分について、GC 及び GC - MS により分離同定を行った。微量成分として、Acetophenon, Cinnamyl butenoate, Methyl cinnamate, Methyl phenyl glycidate, Ethyl phenyl glycidate, などを検出した。このうち、Acetophenon は Ethyl - 3 - methyl - 3 - phenyl glycidate の合成原料であるため、不純物として混入するものと考えられる。Cinnamyl butenoate, Methyl cinnamate は合成による副生物であるかは明らかでない。Methyl phenyl glycidate, Ethyl phenyl glycidate などは、微量成分であるが Aldehyde C₁₆ の合成過程における副生物とはみられないので調合のために添加されたものと考えられる。

主要な二つの成分はカラムクロマトグラフィーにより分取して、それぞれのマススペクトル及び NMR スペクトルの挙動について考察した。マススペクトル及び NMR スペクトルから、主要な二つの成分は Ethyl - 3 - methyl - 3 - phenyl glycidate の cis 及び trans 異性体であるが、これらのマススペクトルにはほとんど差がない。H¹ - NMR 及び C¹³ - NMR スペクトルでは、エチルエステル部分のメチル基、メチレン基は、化学シフトに差がある。すなわち、プロトンでは CH₃ 及び CH₂ の各プロトンの化学シフトは trans 型が低磁場側へシフトしているが、エポキシドのメチンプロトンは cis 型が低磁場側へシフトしており、従来の帰属と異っている。C¹³ では、エチルエステルのメチル炭素の化学シフトは trans 型が cis 型より約 20ppm 低磁場側へシフトしており、エポキシドのメチン炭素は約 2ppm 低磁場側へシフトしている。エステルのメチレン炭素の化学シフトは、両者において差はない。

微量成分であるが、Ethyl - 2 - methyl - 3 - phenyl glycidate の cis, trans 異性体に相当するピークが検出される。これらのマススペクトルは各フラグメントイオンのピーク強度にかなりの差があるが、これについては今後の検討課題として残した。

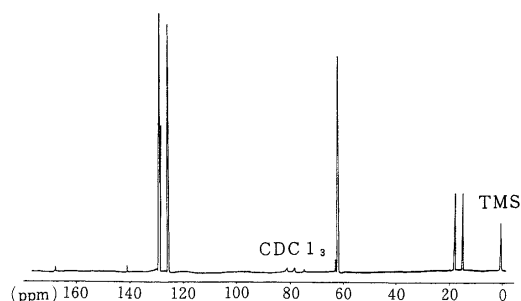


Fig. 11 C¹³ - NMR spectrum of Peak No. 8
Peak number is same as cited in Fig.2.

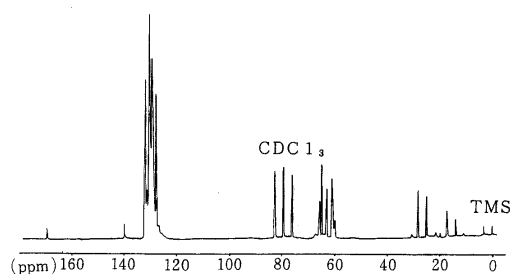


Fig. 12 C¹³ - NMR spectrum of Peak No. 5 by off resonance decoupling method

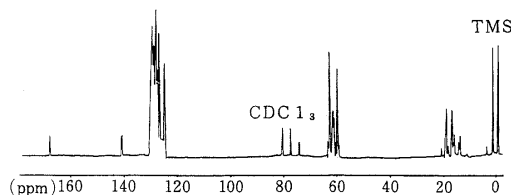


Fig. 13 C¹³ - NMR spectrum of Peak No. 8 by off resonance decoupling method

文 献

- 1) W.H. McFadden, R. Teranishi, J. Corse, D.R. Black and T.R. Mon: *J. chromatogr.*, **18**, 10 (1965)
- 2) 奥田治: "香料化学総覧" 広川書店
- 3) H.E. Audier, J.F. Dupin, M. Fétizon and Y. Hoppilliard: *Tetrahedron Letters*, 2077 (1966)
- 4) P. Brown, J. Kossanyi and C. Djerassi: *Tetrahedron, Suppl.*, **8**, Part 1, 241 (1966)
- 5) J. Baldas and Q.N. Porter: *Chem. Comm.*, 571 (1966)

6) H.Budzikiewicz, C.Djerassi and D.H.Williams: Mass Spectrometry of organic compound, Holden-Day(1967)

Analytical Identification of Aldehyde C₁₆ by Mass Spectrometry Combined with Gas Chromatography, H¹-NMR and C¹³-NMR Spectrometry

Mitsuo DEKI* and Minoru YOSHIMURA**

* Central Customs Laboratory, Ministry of Finance, 531, Iwase Matsudo-shi, Chiba-ken, Japan

** Faculty of Pharmaceutical Sciences, Nagasaki University Bunkyo-cho, Nagasaki-shi, Japan

The technique of combined mass spectrometry and gas chromatography has been applied to the analysis of minor components of Aldehyde C₁₆. Most of the minor components have been identified. These include acetophenone, cinamyl butanoate, methyl cinnamate, methyl phenyl glycidate and ethyl phenyl glycidate. Acetophenone is an impurity which contaminated through the synthetic process of Aldehyde C₁₆, but methyl phenyl glycidate and ethyl phenyl glycidate are additives for the purpose of the flavor preparation.

Mass fragmentation, H¹-NMR and C¹³-NMR spectra of ethyl-3-methyl-3-phenyl glycidate which is the main component of Aldehyde C₁₆ was also discussed.

Received Sep.13, 1975