

大有機化学

第七卷

脂环式化合物II

大有機化学 7

脂環式化合物 II

小竹無二雄

朝倉書店

序

科学全般についていえることなのであろうが、戦前のわが国の化学、わけでも有機化学は、先輩の人々の異常な精進と叡知によって世界の檣舞台に登場して見劣りしないまでになっておいたのである。それが思いあがって戦争の渦中に没入して、各国の文化から目も耳も完全に蔽われ結局は一人とりのこされる破目に立入ってしまったのである。ちょうど先輩達が丹精に丹精をつんで育てた花のすでに蕾もすくすくとのび始めたのを、不心得にも雪や霜にあてて蕾ばかりか葉も茎も萎えしぼませてしまったのに似ており、一時に最早枯れて再生は不可能と思いきらめた人さえ少くなかったのである。いや今度の場合はとり残されたというばかりでなく、この十年余りの鎖国の中に外国の有機化学は言葉にも想像にも絶した空前の進歩と発展をしたのであって、戦後の数年の間は外国の文献を手に入れ、これを人に先んじて読むことに優越感をもつ人が多かったほどで、これすら無理からぬことに思われて来たのである。

しかし幸なことに苦難に堪えうる国民性からか、あるいは若い学徒のたゆまぬ努力と学問に対する愛着の心からか、恐らくはこの双方からであろうがここ数年は着々と恢復の域にむかい立派な研究が続々と完成されて、再び花咲く春がまたれるまでになってきておる。とはいうもののそうでなくてさえ、言葉の上での負目に喘いでおるところへ、学制の変革はこの負担を倍にも三倍にも大きくして、これからの進歩は別としても、この十五年ばかりの各国の文献を整理してなどということは研究の片手間では到底なしうる事柄ではなくなってしまっておるのである。この点を解決するにはいかなる困難を排しても、できるだけ詳細な、少くとも重要な事柄や性質を洩れなく記載した邦書を刊行するよりほかに途がない。

辛い戦後はもはや戦前のような独善主義ではこれからの科学の進歩に追隨

することができないという自覚が醒め、一方六十年の科学的訓練がわが国の科学者の心身を成長させたので、学界に明朗な協調の精神がみなぎり、各方面の研究者が一つになって母国の有機化学の確立と発展のために、この困難を克服しようとする気運が勃興して来た。わが国の有機化学のためには、とに悦びにたえぬことである。このように、ちょうど溶液が自然に濃度を増して来て、ついに過飽和の状態にまでなつて来ておったところへ、偶然私が一片の種を投じたため一度に結晶にかたまつたとも思えるように、この大有機化学の刊行が決行されることになったのである。その編集の形式などに従来のしきたりとは幾分違ふところがあり、見る人々によっては奇異の感を抱かれるかもしれないが、これは編集委員の非常な熟意と検討の結果であつていくらか理想に走つた傾もあるが、諒としていただきたいと思う。またほとんど日本の有機化学界を総動員しての仕事なのでずい分注意をしては来たが、重複や誤植もさげえないと思う。この点は諸賢の御厚意によって補正して行きたいと考えておる。御叱正をいただくことができれば幸甚である。

昭和32年5月

小竹無二雄

第7卷 脂環式化合物 II

執筆 者

いけ 池 田 鉄 作 資生堂化学研究所 所長, 理学博士

つま 妻 木 徳 一 九州大学理学部 教授, 理学博士

やま 山 口 勝 九州大学理学部, 理学博士

(執筆順)

菱 嶺 原 弘

目 次

モノテルペノイド

池田鉄作

テルペノイド序説	1
1. 鎖状モノテルペノイド	3
1.1 炭化水素	5
1.2 アルコール	8
1.3 アルデヒド	15
1.4 ケ ト ン	19
1.5 オキシド	21
1.6 酸	22
1.7 関連する環状化合物	24
2. 単環モノテルペノイド	39
2.1 炭化水素	40
2.2 アルコール	52
2.3 アルデヒド	70
2.4 ケ ト ン	74
2.5 オキシド	90
2.6 単環モノテルペノイドの関連化合物	94
3. 双環モノテルペノイド	100
3.1 炭化水素	100
3.2 アルコール	129
3.3 アルデヒド	146
3.4 ケ ト ン	147
3.5 オキシド	173
4. 三環モノテルペノイド	174
4.1 テレサントロール	174

セスキテルペノイド

池田鉄作

1. 炭化水素	179
1.1 鎖状炭化水素	180
1.2 単環炭化水素	180
1.3 双環炭化水素	185
1.4 三環炭化水素	198
1.5 構造未確定の炭化水素	209
2. アルコール	215
2.1 鎖状アルコール	215
2.2 単環アルコール	218
2.3 双環アルコール	219
2.4 三環アルコール	229
2.5 構造未確定のアルコール	236
3. アルデヒド	247
3.1 ノルトリシクロエカサンタラール	247
4. ケ ト ン	248
4.1 鎖状ケトン	248
4.2 単環ケトン	248
4.3 双環ケトン	250
4.4 構造未確定のケトン	256
4.5 オキソケトン	259
5. ラ ク ト ン	261
5.1 アラントラクトン	261
5.2 ロスタスラクトンその他	262
5.3 サントニンまたは μ -サントニン	263
5.4 アルテミシン	268
5.5 β -サントニン	270
5.6 ϕ -サントニン	271

5.7 イレシン	274
----------	-----

ジテルペノイド

池田鉄作

1. 炭化水素	276
1.1 カンホレン	276
1.2 α -クリプトメレン	277
1.3 クブレセン	277
1.4 フィヒテリト	277
1.5 カウレン	278
1.6 ミレン	278
1.7 フクロクラデンおよびイソフクロクラデン	279
1.8 α -ポドカルブレン	281
1.9 リムエン	281
1.10 そのほかのジテルペノイド炭化水素	282
2. アルコールおよびフェノール	283
2.1 フィトール	283
2.2 マノオール	285
2.3 フェルギノール	287
2.4 トタロール	288
2.5 スギオール	289
2.6 スクラレオール	289
2.7 ヒノキオール	291
3. オキシドおよびケトオキシド	292
3.1 マノイルオキシド	292
3.2 ケトマノイルオキシド	293
4. 樹脂酸	294
4.1 一塩基酸	295
4.2 二塩基酸	310
4.3 オキシ酸	312
5. ラクトン	314

5.1 マルビイン	314
-----------	-----

トリテルペノイド

池田鉄作

1. 炭化水素	318
1.1 スクアレン	318
2. アルコール	319
2.1 三環アルコール	319
2.2 五環アルコール	321
2.3 六環アルコール	332
3. オキシアルデヒド	333
3.1 グモソゲニン	333
4. オキシ酸	333
4.1 五環オキシ酸	333
5. オキシアルデヒド酸	346
5.1 五環オキシアルデヒド酸	346
6. オキシケト酸	346
6.1 五環オキシケト酸	346

カロチノイド

妻木徳一・山口 勝

1. 総 論	351
1.1 序 論	351
1.2 存 在	352
1.3 単 離	353
1.4 性 質	354
1.5 シス, トランス異性	355
1.6 命 名 法	358
2. カロチノイド炭化水素	360
2.1 β -カロチン	360
2.2 α -カロチン	367
2.3 γ -カロチン	371

2.4	プロ- γ -カロチン	372
2.5	δ -カロチン	373
2.6	ϵ -カロチン	373
2.7	ζ -カロチン	374
2.8	リコピン	374
2.9	プロリコピン	377
2.10	フィトエンおよびフィトフルエン	378
2.11	レニエラチンおよびイソレニエラチン	379
3.	ビタミンA	380
3.1	ビタミンA (ビタミンAアルコール, ビタミンA ₁ , アキセコフトール)	380
3.2	ビタミンA ₂	387
3.3	視紅 (ロドプシン)	388
4.	カロチノイドアルコール	389
4.1	クリプトキサントチン	389
4.2	ルビキサントチン	390
4.3	リコキサントチン	390
4.4	ゼアキサントチン	391
4.5	ルテイン (キサントフィル)	392
4.6	リコフィル	394
5.	カロチノイドケトンおよびカロチノイドアルデヒド	394
5.1	ロドキサントチン	394
5.2	アスタキサントチンおよびアスタシン	395
5.3	カプサントチン	396
5.4	カプソルピン	398
5.5	β -ツトラウリン	398
6.	カロチノイド酸	399
6.1	ビキシン	399
6.2	クロセチン	399
6.3	アザフリン	400
7.	構造未定のカロチノイド	400

7.1	レプロチン	400
7.2	ガザニアキサンチン	401
7.3	セラキサンチン	401
7.4	アフアニン	401
7.5	エキネノン	402
7.6	ミキソキサンチン	402
7.7	エンジュシヨルツキサンチン	402
7.8	ロドビオラシン	403
7.9	トルラロジン	403
7.10	ベタロキサンチン	403
7.11	ベクテノキサンチン	404
7.12	タラキサンチン	404
7.13	トロリキサンチン	404
7.14	フコキサンチン	404
7.15	スルカトキサンチン	404
7.16	アクチニオエリトリン	405
7.17	カナリアキサントフィル	405
7.18	ギンチアキサンチン	405
7.19	フェニコテリン	405
7.20	グリシメリン	405
7.21	ヘマトキサンチン	405
7.22	ミチロキサンチン	406
7.23	オッシラキサンチン	406
7.24	ビコフルビン	406
7.25	サルシニン	406
7.26	その他のカロチノイド	406
	索 引	409

モノテルペノイド

池田 鉄 作

テルペノイド序説

ひろい意味でテルペンまたはテルペン化合物 (terpenoids) とは、植物の種々の部分の水蒸気蒸留によって得られる植物精油、または樹脂ゴム質中にふくまれる一群の物質にあてられた名称である。これらの物質のほとんど全部が2個またはそれ以上のイソプレンあるいはイソペンタンで組上げられたと考え得る骨格をもっている。この考え方を“イソプレン則”(Isoprene Rule) とよび、この考え方を多数の物質の構造決定にもちいて有効な結論を得ている。イソプレンを重合させることによってテルペン化合物を合成し得ることを確認したものはないが、多くのテルペン化合物を熱分解するとイソプレンを生ずることは、イソプレン則の有意義なことを示している。本書では炭素数が必ずしも5の倍数ではないいくつかの物質をもとりあつかうが、これらのものは炭素数5の倍数の物質ときわめて関係の深いもので、ひろい意味ではテルペノイドと考えてもさしつかえないのである。

$C_{10}(C_5 \times 2)$ の物質をモノテルペン化合物 (monoterpenoids), $C_{15}(C_5 \times 3)$ の物質をセスキテルペン化合物 (sesquiterpenoids) と称し、主として植物精油中に存在する。 $C_{20}(C_5 \times 4)$ の物質をジテルペン化合物 (diterpenoids), $C_{30}(C_5 \times 6)$ の物質をトリテルペン化合物 (triterpenoids) と称し、主としてゴム質および樹脂中にふくまれている。 C_{40} の物質はカロチノイド (carotenoids) といい、イソプレン則にしたがう炭素骨格をもっている。なおスクアレンおよびアンブレインは動物体より得られるが、トリテルペノイドとしてとりあげた。モノテルペノイドおよびセスキテルペノイドは植物精油中に多数発見され、分離確認されているが、ジテルペノイドはモノテルペノイドより確認された数も少なく、多くのものが構造未決定でのごさされている。トリテルペノイドではさらに未解決のも

のが多い。

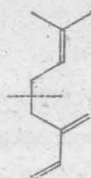
テルペノイドの化学は複雑なものの一つである。同じ分子式をもつ多数の異性体が存在し、また純粋な単体としてとりだすことが困難なものが多い。物理定数の差異のみでは分離できないからである。一般に炭素数 n_C 、水素数 n_H 、二重結合数 n_F および環数 n_R の間につきの関係がなりたつ。

$$n_H = 2[n_C + 1 - (n_F + n_R)]$$

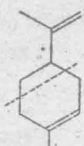
これを炭化水素にあてはめると次表のようになる。

テルペノイド	分子式	$n_F - n_R$					
モノテルペノイド	$C_{10}H_{16}$	3-0	2-1	1-2	0-3		
セスキテルペノイド	$C_{15}H_{24}$	4-0	3-1	2-2	1-3	0-4	
ジテルペノイド	$C_{20}H_{32}$	5-0	4-1	3-2	2-3	1-4	0-5
トリテルペノイド	$C_{30}H_{44}$	7-0	6-1	5-2	4-3	3-4	2-5 など
テトラテルペノイド	$C_{40}H_{64}$	9-0	8-1	7-2	6-3	5-4	4-5 など

イソプレン則から代表的テルペノイドをみると、



[1]
ミルセン



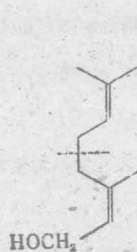
[2]
リモネン



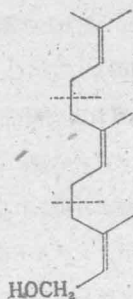
[3]
 α -ピネン



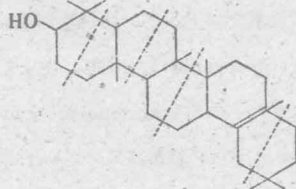
[4]
トリシクレン



[5]
ゲラニオール

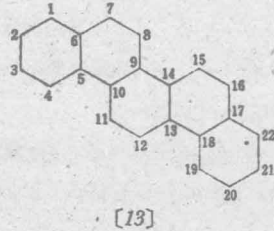
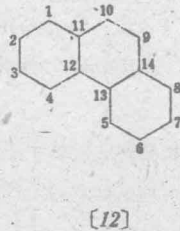
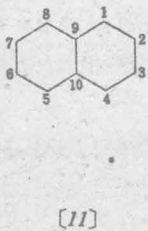
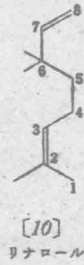


[6]
ファルネソール



[7]
 β -7ミリン

テルペノイド炭化水素に加水反応が行われて、相当するテルペノイドアルコール、 $C_{10}H_{18}O$ 、 $C_{15}H_{26}O$ 、 $C_{20}H_{34}O$ および $C_{30}H_{50}O$ が考えられる。これらアルコールが酸化されると、アルデヒドおよびケトン $C_{10}H_{16}O$ 、 $C_{15}H_{24}O$ 、 $C_{20}H_{32}O$ および $C_{30}H_{46}O$ などが考えられる。分子内炭素の番号はつぎのとおりとした。



モノテルペノイドに対しては [8]、[9] および [10] を、セスキテルペノイドには [11]、ジテルペノイドには [12] およびトリテルペノイドに対しては [13] をもちいる。

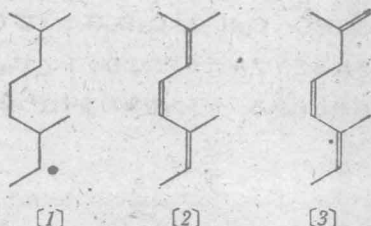
1. 鎖状モノテルペノイド

鎖状モノテルペノイド (acyclic monoterpeneoids) は香料化学工業において重要な役割をえている。多くは常温で液体で、精密分留によっても純粋の状態に分離困難である。また特殊な誘導体をつくってこれから再生することも、元来鎖状モノテルペノイドがきわめて異性化しやすいので、精製に応用できないことが多い。したがって鎖状モノテルペノイドの研究にもちいられた物質の物理的・化学的性質に、しばしば顕著な差異がみられるのはこのためである。

鎖状モノテルペノイドの骨格は 2,6-ジメチルオクタン [1] であって、末端に gem-ジメチル基をもち、このなかに二重結合の 1 個があることの特徴をもつ。二重結合の存在は

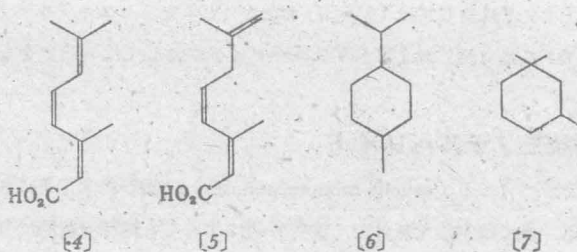
2種に考えられる、イソプロベニル基 [3]

およびイソプロピリデン基 [2] であるが、
 一般に水蒸気蒸留で得られた試料は両形の混
 合物と考えられる。そしてその割合は、まっ
 たく原植物の品種と分離精製法によってさま
 るとみななければならない。このことは赤外線
 吸収スペクトルの検索によって明らかにみら



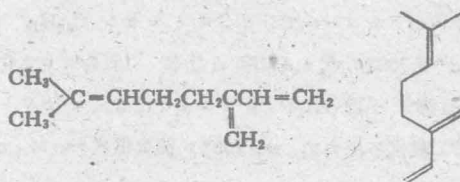
れる。赤外線吸収スペクトル検討の結果、高度に精製したものはほとんどイソプロピリデ
 ン形が主成分であることを示している¹⁾。またモノテルペノイドの誘導体も同じく両形の
 混合物であることは、オゾン酸化によってアセトンとホルムアルデヒドをともに生ずるこ
 ともわかる。たとえば合成および天然のデヒドロゲラニウム酸をオゾン酸化すると、ア
 セトンとともにホルムアルデヒドも生成される^{2,3)}ことから、[4]と[5]の混合物である
 ことがわかる。しかし赤外線吸収スペクトルは[5]形の存在を示さない。またオゾン酸
 化の際アセトンの取率は低いのであるが、これはオゾン酸化が異常に行われたためである
 と主張している³⁾。

一般に鎖状テルペノイドは環状化合物に異性化しやすく、二つの方向すなわち *カ*-メン
 タン [6] および 1,1,3-トリメチルシクロヘキサン [7] へ移行する。



1) D. Barnard, L. Bateman, A. J. Harding, H. P. Koch, N. Sheppard, G. B. B. M. Sutherland, *J. Chem. Soc.*, 1950, 915; M. F. Carell, R. G. Mason, H. W. Thompson, R. C. S. Wood, *ibid.*, 1948, 1412; 1950, 3457. 2) R. S. Cahn, A. R. Penfold, J.-L. Simonsen, *J. Chem. Soc.*, 1931, 3134. 3) R. Kuhn, H. Rath, *Ber.*, 65, 1285 (1932).

1.1 炭化水素

1.1.1 β -ミルセン (β -myrcene), 2-メチル-6-メチレン-2,7-オクタジエン, $C_{10}H_{16}$ [β]

β -ミルセン [β] はペイ油¹⁾ (*Myrcia acris* D.C.), ホップ油²⁾, ベルペナ油³⁾ (*Lippia Citriodora*) および台湾産, 西インド産レモングラス油などにふくまれる。

構造は Ruzicka や Stoll⁴⁾ などによって上記のごとく決定されたのであるが, 3個の二重結合を有するため作環重合異性化などをしやすい。したがって, 原油から分離精製する際に変化するために, 物理定数は研究者によってちがっている。比較的新しいものは⁵⁾, bp 166~167°, d_4^{20} 0.791; bp 72~73°(25 mm), n_D^{20} 1.470。また⁶⁾ bp 166~168°, n_D^{20} 1.4700, d_4^{15} 0.8013, λ_{\max} 224.5 m μ ($\epsilon=14600$)。

β -ミルセンは時間の経過とともに重合してジミルセン $C_{20}H_{32}$, さらにすすんでポリミルセン $(C_{10}H_{16})_n$ となる。封管中で 300° に加熱すると bp 160~200° (12~16 mm) の油と樹脂質に変じ⁷⁾, 前者をジミルセン, 後者をポリミルセンとしたが, ジミルセンは炭化水素の混合物で, これから α -カンホレンを分離した⁸⁾。 α -カンホレンはシウノウ藍油中に存在し, トリヒドロクロリドの生成で証明できる。 α -ミルセンの検出法の一つである。ただしこれと異性体の関係にあるオシメンよりは安定である。 β ミルセンを過マンガン酸カリウムで酸化するとコハク酸を生じ¹⁾, 二酸化セレンで酸化するとミルセノール,

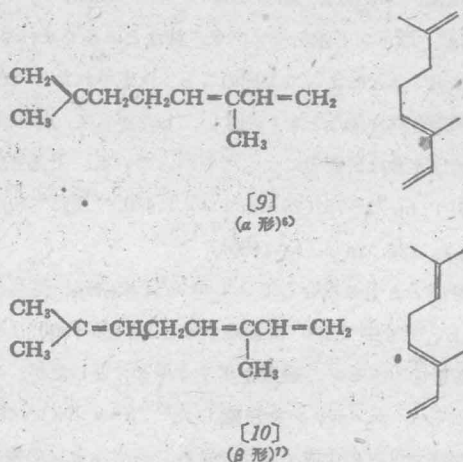
1) F. B. Power, C. Kleber, *Pharm. Rundschau, New York*, 13, 60 (1895). 2) A. C. Chapman, *J. Chem. Soc.*, 83, 505 (1903); *J. Inst. Bureau*, 35, 247 (1929); F. W. Semmler, E. W. Mayer, *Ber.*, 44, 2009 (1911). 3) M. Ph. Barbier, *Bull. soc. chim. France*, [3], 25, 691 (1901). 4) L. Ruzicka, M. Stoll, *Helv. Chim. Acta*, 7, 272 (1924); G. Dupont, V. Desreux, *Bull. soc. chim. France*, [5], 4, 422 (1937). 5) G. Dupont, V. Desreux, *Bull. soc. chim. France*, [5], 4, 425 (1937). 6) H. Booker, L. K. Evans, A. E. Gillam, *J. Chem. Soc.*, 1948, 1453. 7) C. Harries, *Ber.*, 35, 3259 (1902). 8) F. W. Semmler, K. G. Jonas, *Ber.*, 48, 1567 (1913); L. Ruzicka, M. Stoll, *Helv. Chim. Acta*, 7, 272 (1924); K. Kafuku, T. Oyamada, M. Nishi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 8, 144 (1933).

ミルセナールおよびミルセン酸を生ずる。熱分解すると好収率でイソプレンを得る¹⁾。

ミルセンはβ-ピネンの熱分解により好収率で²⁾、またはジメチルゲラニルアミンメチオジドを蒸留することによって³⁾人工的につくっているが、どれも物理定数は必ずしも一致しない。

β-ミルセンはナトリウムとアルコールでジヒドロミルセン $C_{10}H_{18}^*$ [bp 166~168°, bp 62~63° (17 mm), d_4^{20} 0.7802, n_D^{20} 1.4507] となる。これをブロム化してテトラブロムジヒドロミルセン, mp 88^o₄ が得られる。β-ミルセンはまたα-ナフトキノンと付加物, mp 80~81.5^o₅, および二臭化スルホン, mp 105°; 四臭化スルホン, mp 131° などをつくる。

1.1.2. オシメン (ocimene), 2,6-ジメチル-1,5,7-オクタトリエン, $C_{10}H_{16}$, α形 [9], β形 [10]



オシメンは *Ocimum basilicum* L. var *Selasih besar* の精油, *Ocimum gratissimum*⁸⁾, *Orthodon linaliferum* Fujita⁹⁾, *Eoodia rutaecarpa* Hook¹⁰⁾ の果実などにふくまれて

* リナロールと酷似。

- 1) I. I. Ostromislensky, *J. Russ. Chem. Soc.*, 47, 1947 (1915). 2) L. A. Goldblatt, S. Palkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3517 (1941). 3) C. Mannich, K. Handke, K. Roth, *Ber.*, 89, 2112 (1936). 4) F. W. Semmler, *Ber.*, 34, 3126 (1901). 5) B. A. Arbusow, W. S. Abramow, *Ber.*, 67, 1944 (1934). 6) M. C. J. Enklaar, *Rec. trav. chim.*; 28, 157 (1907); 27, 422 (1908); 36, 215 (1917); C. J. Enklaar, *ibid.*, 45, 337 (1926). 7) P. van Romburgh, *Proc. h. Acad. Wetensch. Amsterdam*, 3, 446 (1900); *Ber. Schimmel*, 1901, April, 11. 8) O. D. Roberts, *J. Soc. Chem. Ind.*, 40, 164 T (1921); A. Chris, *Parfums France*, 7, 186 (1927). 9) 藤田安二, 日化, 62, 424 (1941). 10) 朝比奈泰彦, *Acta Phitochim. (Japan)*, 1, 67 (1922).