

琉球大学学術リポジトリ

ラワン材油の成分について

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 琉球大学文理学部 公開日: 2012-02-09 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 外間, 宏三, Hokama, Kozo メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/23069

ラワン材油の成分について

外間宏三

Terpenoids from the Wood Oil of Lauan

Kozo HOKAMA

Summary

Sawdust of Lauan (500Kg) collected at a saw-mill in Naha City, was steam distilled, and the oil was obtained. The oil was then successively washed with 3% sodium hydroxide and water, which was evaporated off after drying over sodium sulfate, yielding a neutral material (820 g). This substance was divided by fractional distillation into 11 parts. These fractions were gas chromatographed and investigated by infrared spectroscopy.

As the result, the next facts were known:

1. All components of the wood oil of Lauan obtained by steam distillation are terpene hydrocarbons, and most of them are sesquiterpenoids.
2. Fractions 5 to 7 show three main peaks in the gas chromatography. One of them are identified as calarene, the other as α -gurjunene.
3. Fractions 8 to 11 show two main peaks in the gas chromatography. The component of one of the peaks is the main component of the wood oil, the content being 35.09 %. The content of the component of the other peak is about 8 %.

The chemical structure of them have been under investigation by the author.

1 緒言

ラワン材¹⁾は、フィリッピン諸島に産する Dipterocarpaceae (二羽柿科) の樹種から生産される木材のうちで, Parashorea, Pentacme, Shorea の三属から生産されるもので、軟かいものから、やゝ硬いもの、しかも軽いものから、やゝ重いものまでの木材を総称してラワン (Lauan) と呼んでいる。したがって、ラワンという場合には一種類の樹種からの木材を指しているのではなくて、一つのグループの木材につけられた名前を呼んでいることになるわけである。

ラワンには色で大別して、赤ラワン、白ラワン、紅ラワンの三種があるが、本研究では赤ラワンからえた材油を使用した。赤ラワンと称しても一種ではなく、須藤の著書¹⁾には Red Lauan (*Shorea negrosensis*), Tangile (*Shorea polyperma*), Mayapis (*Shorea squamata*) の三種が挙げられている。

本研究に使用した原料の材屑は、ラワン材のみを取扱っている市中の製材工場より供与を受けた。

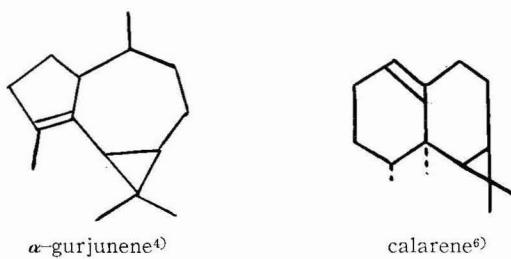
ラワンなどの植物の幹から採取されるラワン油は、非常に重合しやすく塗料、合成樹脂などに用いられるようである²⁾。また、これらに含有される精油成分については、オイゲノール、

サフロール³⁾などの存在が報告されているのみで、詳しい報告は見当らない。

著者は、ラワン材油について、興味ある一、二の知見をえたので、報告する。

すなわち、著者は、ラワン材油を精密分留して11留分をえた。また、これら留分は、そのガスクロマトグラフより、成分の数が、比較的少なく、(13種)モノテルペン炭化水素として、 β -pinene は、僅かに含まれているが、 α -pinene は確認されなかった。留分としては、b. p. 111°/13mm の Fr. 8 がもっとも多く(27.84%)、これは、セスキテルペン炭化水素と思われ、ラワン材油の主成分である。著者は、鹿児島大学工学部応用化学教室隈元忠教授の御好意で、Fr. 8 のガスクロマトグラムをえることができたが、ピークVIIの成分(これをX-Comp. とする)が、この留分の74.28%をしめ、主成分であることがわかった。

千葉大学の須賀恭一教授はラワン材油中の b. p. 95~105°/4.5mmの留分を更に精留してえた物質を新セスキテルペン炭化水素として、これに Lawangrene²⁾と命名しているが、その後、同教授からの私信により、Lawangrene は α -gurjunene と Calarene との混合物であり、フランスの Ourission⁴⁾⁵⁾ や Büchi ら⁶⁾によって、その構造が解明されていることがわかった。そこで、著者は、須賀教授の御好意により恵与された α -gurjunene と Calarene のガスクロマトグラフと Fr. 8 のそれとを比較検討したところ、 α -gurjunene, Calarene の存在を確認できたが、主成分である X-Comp. は、 α -gurjunene でも Calarene でもないという極めて興味ある事実がわかった。著者は、目下、X-Comp. の構造解明の研究を行なっているが、その成果については後日発表したい。



さらに、著者は、水蒸気蒸留に使用した材屑の残渣を乾燥して、n-Hexane で抽出を試みて、粘稠な油とともに、結晶 (m. p. 133~134°) をえたが、これについても、その成果については、後日に譲りたい。

2 実験および考察

2-1 材油の採取

原料の赤ラワンの材屑は市中の製材工場より、4月から8月にかけて供与を受けた。その10Kgづつ程度を水蒸気蒸留し、粗材油をえた。これを3% KOH 溶液で脱酸し、えられた油分はアルカリ性のなくなるまで水洗したのち、無水硫酸ソーダにて脱水乾燥した。かくしてえた中性油を本研究の試料とした。

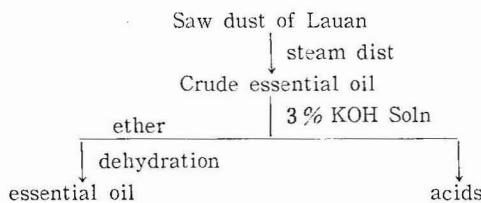


Fig. 1 Isolation Scheme

処理した材屑	500 Kg
粗材油の収量	850 g
収率	0.17 %
d^{28}	0.893
中性油の収量	820 g
収率	96.5 % (粗材油に対し) 0.16 % (原料の材屑に対し)
d_4^{28}	0.91
n_D^{21}	1.4875
粗材油より分離した脂肪酸	30 g
収率	3.5 % (粗材油に対し) 0.006 % (原料の材屑に対し)

2-2 材油の精密分留

中性油 71.6808 g をとり、大科工業株式社製同心管式精密分留装置 (TS-C₂型) を使用して、分留をおこない、11留分をえた。 (Table I)

Table. 1 Effects of the fractional distillation

Fraction No.	b.p. °C/mmHg	yield, g	yield, %	n_D^{27}
1	85~87/13	0.4012	0.56	1.4560
2	88~90/13	0.4818	0.67	1.4581
3	91~93/13	0.6134	0.86	1.4609
4	95~97/13	1.2834	1.79	1.4609
5	98~99/13	2.0047	2.80	1.4758
6	99~101/13	1.3530	1.89	1.4891
7	105~106/13	6.2568	8.72	1.4391
8	111/13	19.6688	27.44	1.4930
9	114~116/13	11.4860	16.02	1.4930
10	116~118/13	3.1361	4.38	1.4930
11	122/13	3.1356	4.37	1.4930
Residue		18.5314	25.85	1.4913
Total		68.3518	95.35	

2-3 材屑の水蒸留残渣の n-Hexane 抽出

水蒸気留に使用した材屑残渣を乾燥して, n-Hexane 溶媒抽出した。

すなわち, 乾燥した材屑 4.5 Kg を n-Hexane 18l で温浸抽出し, 約 0.5 g の結晶 (m. p. 120~127° 再結後 133~134°) と粘稠な油, 約 30 g をえた。粘稠な油は, 放置すると, 徐々に結晶が析出してくる。

2-4 赤外吸収スペクトル

2-4-1 精密分留々分の赤外吸収スペクトル

各留分 Fr. 1 ~ Fr. 11 の赤外吸収スペクトルを, いずれも液膜法で測定してみた。(装置は, 鹿児島大学工学部応用化学教室所管の日本分光 DC-301 型を使用)

すなわち, Fr. 1 ~ Fr. 11 の赤外吸収スペクトルは, いずれも, CH 伸縮振動 (ν_{CH}), C=C (伸縮振動), CH₂, CH₃ 変角振動 (δ_{CH_2} , δ_{CH_3}) の吸収をはっきりと示しているが, その他の吸収帶は, 殆んど認められない。そこで, モノテルペノイドのうちで, アルコール, エステル, ケトンなどの代表例として, リナロール, ゲラニルアセテート, メントンをとり上げ, それらの赤外吸収スペクトルとラワン材油の Fr. 1 ~ Fr. 11 のそれとを比較検討してみた。

すなわち, リナロールには, 3.0 μ (3300 cm⁻¹) に OH 基の強い吸収があり, ゲラニルアセテートには 5.78 μ (1729 cm⁻¹) にエステルの $>C=O$ の伸縮振動の吸収帶と 1240 cm⁻¹ (8 μ 吸収帶) にエステルの逆対称伸縮振動の強い吸収帶があらわれている。また, メントンは 5.8~6.0 μ の附近に強い吸収帶として C=O 伸縮振動がある。このように参考のためにとったモノテルペノイドのアルコール, エステル, ケトンなどの赤外吸収スペクトルとラワン材油の Fr. 1 ~ Fr. 11 の赤外吸収スペクトルを比較してみると, ラワン材油のどの留分にも, アルコール, エステル, ケトン, アルデヒドの類はほとんど, 認められないことがわかった。

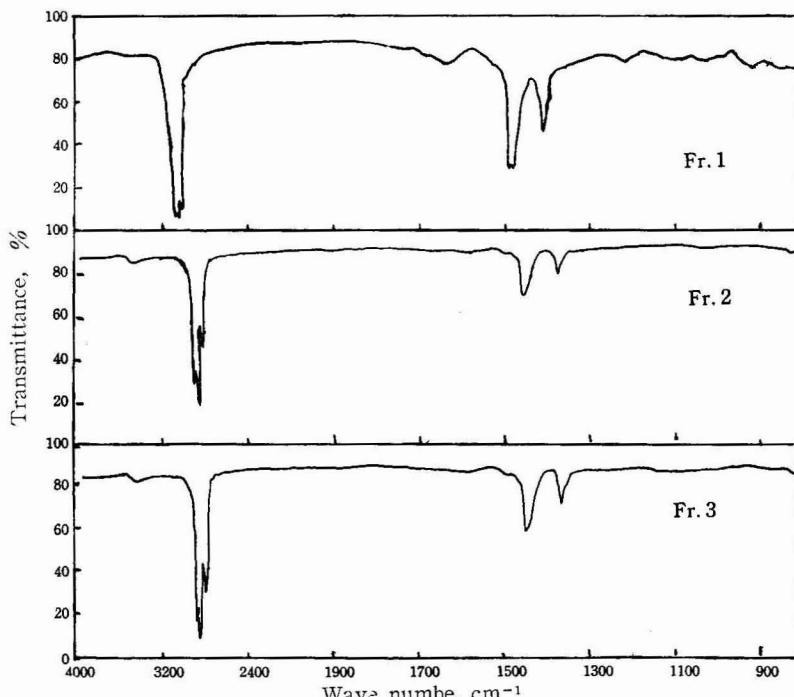


Fig. 2 IR spectra of Fr. 1, Fr. 2 and Fr. 3

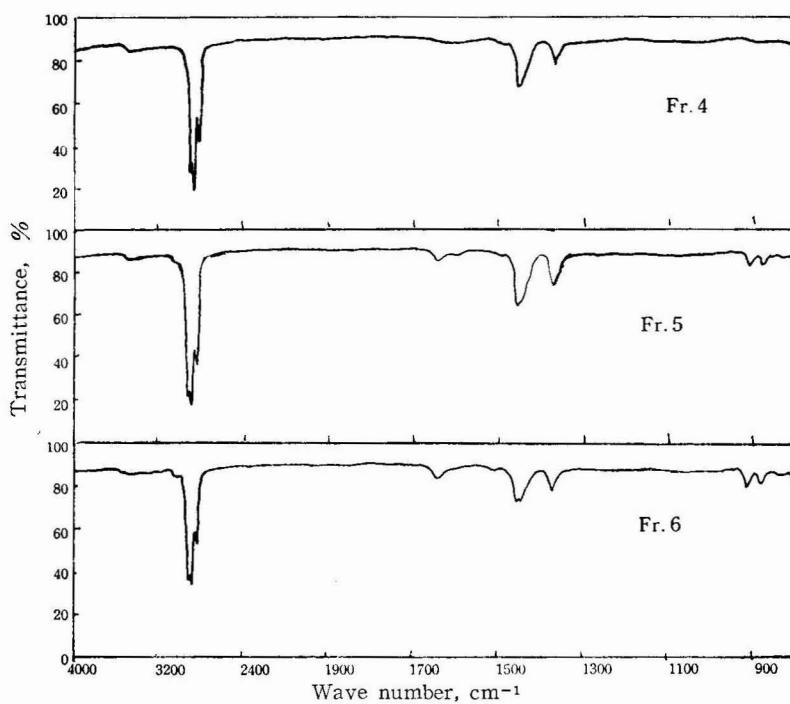


Fig. 3 IR spectra of Fr. 4, Fr. 5 and Fr. 6

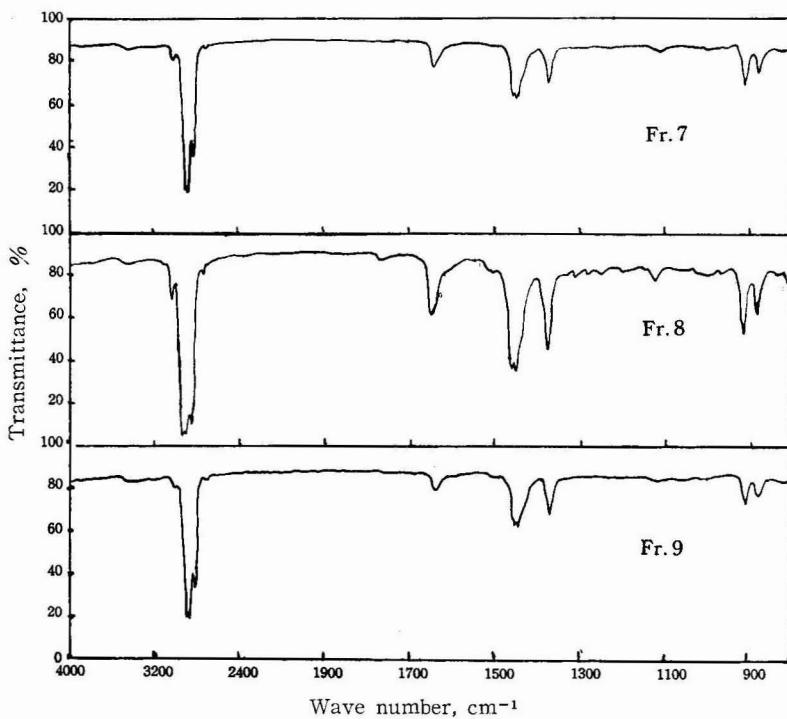


Fig. 4 R spectra of Fr. 7, Fr. 8 and Fr. 9

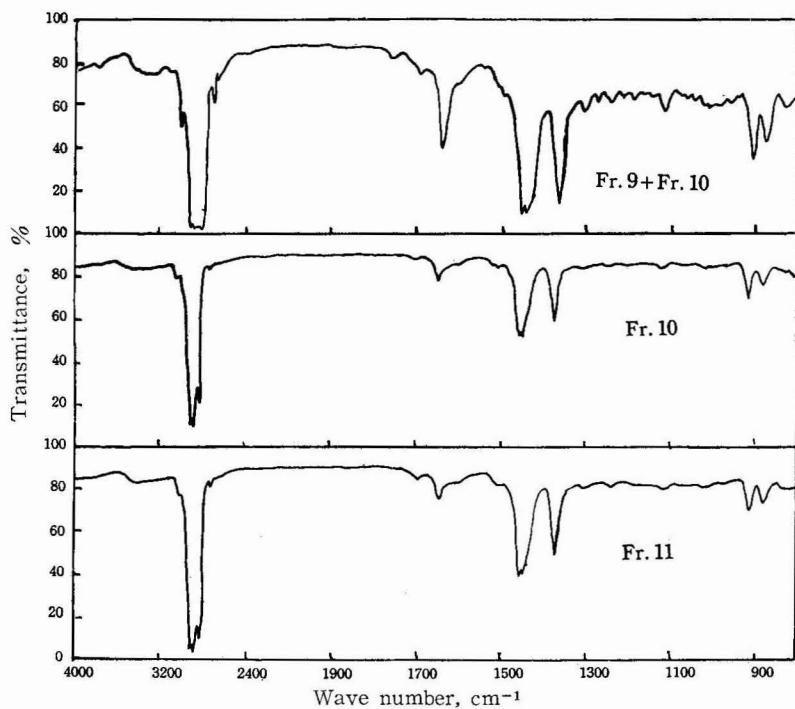


Fig. 5 IR spectra of Fr. 10, Fr. 11 and Fr. 10 mixed Fr. 9

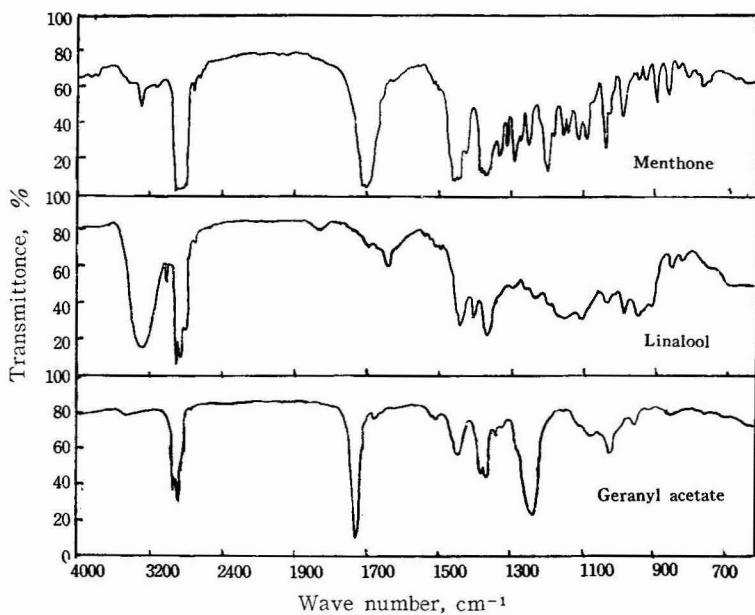


Fig. 6 IR spectra of menthone, linalool and geranyl acetate

2-4-2 抽出した結晶の赤外吸収スペクトル

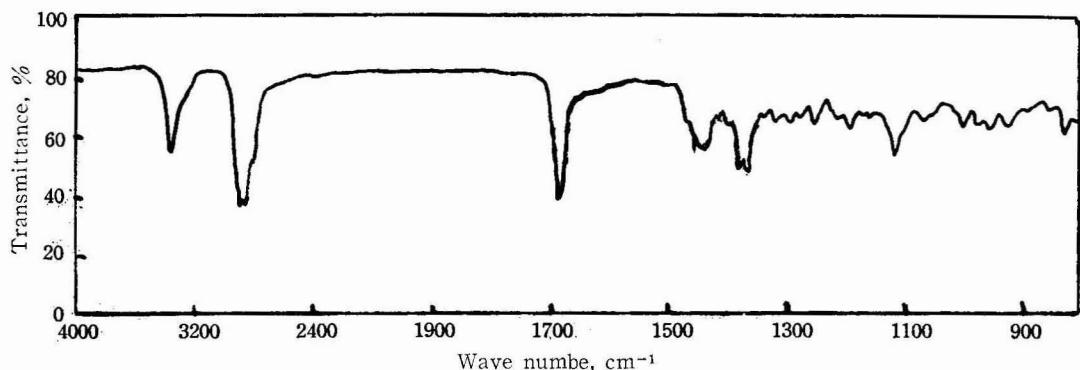


Fig. 7 IR Spectrum of crystal (m.p. 120~127°) extracted from lauan

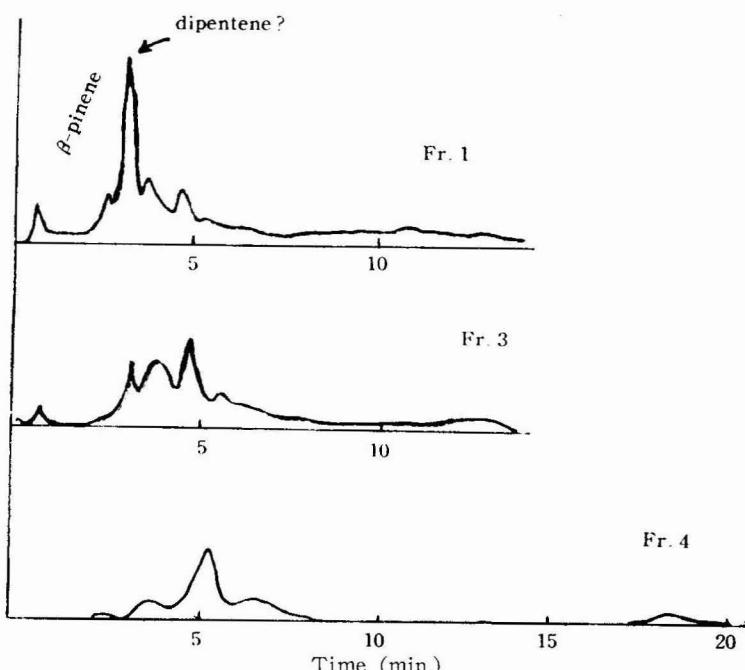
2-5 ガスクロマトグラフ

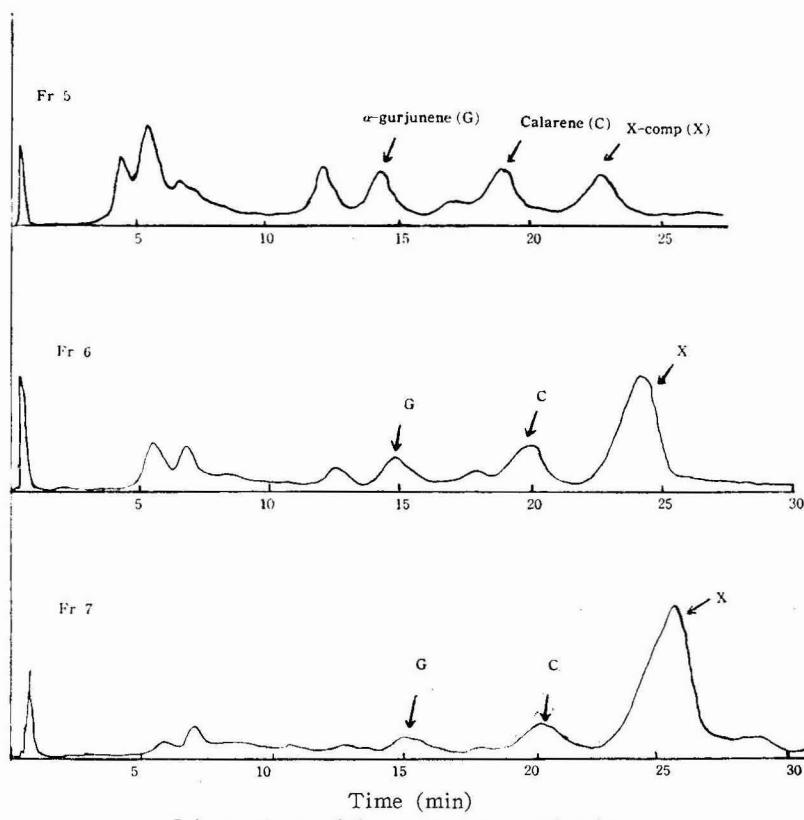
条件 固定相: PEG 4000

カラム: 内径 5 mm, 長さ 1 m の U 字型ステンレスパイプに充てん剤を充てんしたものを 2 本直列に連結して用いた。

キャリアーガス: H₂ ガス標準物質: α -pinene

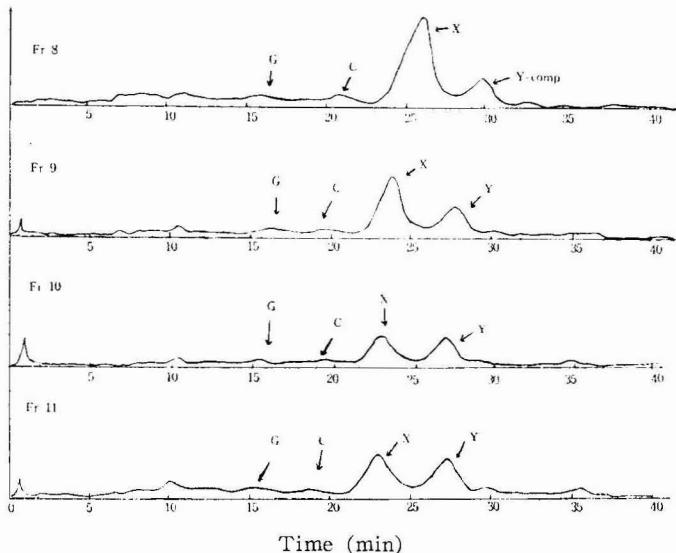
装置: 株式会社柳本製作所製 GCG-2 型 (鹿児島大学工学部応用化学教室所有)

Column temp: 150°; H₂ flow rate: 70 ml/min
Fig. 8 Gas chromatogram of Fr. 1, Fr. 3 and Fr. 4



Column Temp: 150°; H₂ flow rate: 70ml/min

Fig. 9 Gas chromatogram of Fr. 5, Fr. 6 and Fr. 7



Column temp: 150°; H₂ flow rate; 70ml/min

Fig. 10 Gas chromatogram of Fr. 8, Fr. 9, rFr. 10, and Fr. 11

低沸点の成分はほとんど、モノテルペンと思われるが、 α -pinene は認められず、 β -pinene が僅かに認められる。dipentene は標品が不純で、2. 3 の成分よりなり、そのもっとも主成分らしいピークと Fr. 1 のピークと一致したので、そのピークの成分を dipentene としたが、確實ではない。

高沸点成分は Fig. 10 のガスクロマトグラムから推察されるごとく、ほとんど同一成分から成り、また、C₁₀のモノテルペン炭化水素は、ほとんど、含まれていない。赤外吸収スペクトルの結果からも、少なくとも主成分は炭化水素と予想され、Fig. 5 に示したように Fr. 9 と Fr. 10を混合して強度を大にして測定した赤外吸収スペクトルでも、 ν OH, ν C=Oなどの吸収帶は、かすかに、認められる程度である。また、これら留分の沸点からも、これら留分の主成分はセキテルペン炭化水素であることに間違はない。

ラワン材油の主成分は、Table. 1 から、わかるように、その27.44%をしめる Fr. 8 である。また、Fr. 8 の主成分は、Fig. 10 に示したそのガスクロマトグラフにおいて、もっとも大きなピークの部分であり、そのピークの成分（緒論で述べたように、X-comp. とする）だけにで、Fr. 8 の 74.28% をしめている。X-comp. の前の二つのピーク成分は、最近、フランスのOurission ら^{4,5}と Buchi ら⁶によって、その構造が決められた α -gurjunene と calarene であることが、 α -gurjunene と calarene を標品として注入することより、そのガスクロマトグラフより決定された。 (Fig. 11)

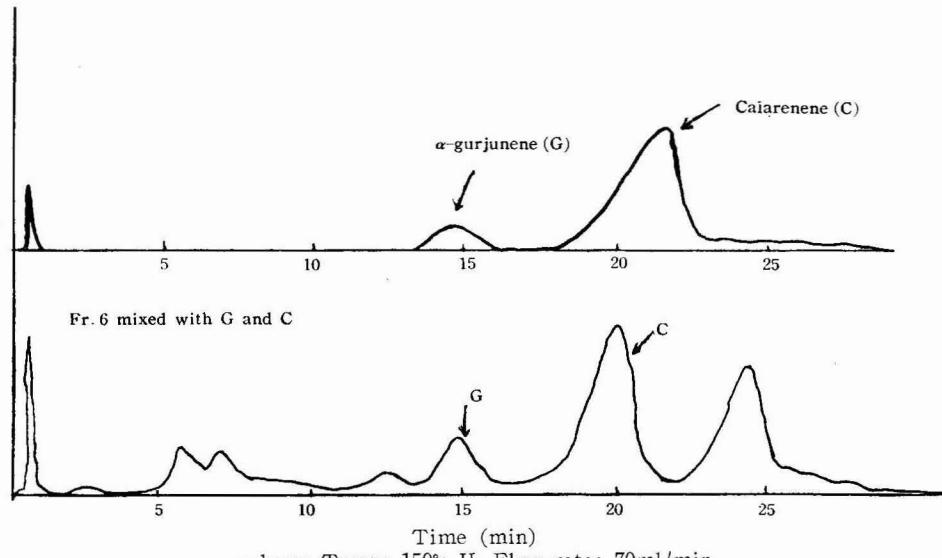


Fig. 11 Gas chromatogram of standard α -gurjunene (G), calarene (C), and Fr. 6 mixed with G and C for identification

また、X-comp. のつぎのピークの成分 (Y-comp. とする) は比較的その量も多く、X-comp. とともに、興味ある物質と思われる。

これら主なる成分のガスクロマトグラムにおいて、固定相として PEG 4000 を使用した時の保持時間と全精油に対する含有%を Table II に示す。

Table II Retention time and content, %, of main components
(stationary phase: PEG 4000; column temp: 150°;
H₂ flow rate: 70ml/min.)

	Retention Time (min)	content, %
α-gurjunene	15.5	about 3
calarene	20.6	5.04
X-comp.	26.0	35.09
Y-comp.	29.8	about 8

3 結 語

水蒸気蒸留してえたラワン材油を精密分留して、11留分をえたが、赤外吸収スペクトルの結果より、これら留分は、殆んどテルペソ炭化水素であり、酸素化合物は含まれているとしてもごく僅かであることがわかった。また、セスキテルペソ炭化水素として、α-gurjunene と calarene を同定できたが、ラワン材油の主成分 X-comp および Y-comp の化学構造に関する研究は、きわめて興味ある問題と思われる所以、今後、研究を続けて行きたい。また、水蒸気蒸留に使用した材屑を溶剤抽出し、その抽出物から無色結晶をえたが、これについても、今後、研究を続けて行きたいと思う。

終りに、本研究の赤外吸収スペクトルおよびガスクロマトグラフはすべて、鹿児島大学工学部応用化学教室限元実忠教授の御好意で同教室で測定させていただいた。同教授に深く感謝申上げます。また、貴重な試料を御恵与下された千葉大学工学部工業化学教室の須賀恭一教授および試料の採集、諸実験で御協力いただいた沖縄水産高校教諭与那覇徳正氏に厚く御礼を申上げます。

文 献

- 1) 須藤彰司, 南洋材の知識 (昭36), p. 15
- 2) 須藤恭一・渡辺昭次, 千葉大学工学部研究報告, 13, No. 23, p. 9
- 3) W. Spoon, D. Spruit, Chem. Weekblad, 52, 580~3 (1965); C. A., 50, 17341 (1956)
- 4) J. Streith, P. Pesnelle, and G. Ourission, Tetrahedron Letters, 1962, 677-82
- 5) M. Palmade, P. Pesnelle, J. Streith, and G. Ourission, Bull. Soc. Chim. France, 1963 (8-9), 1950-6; C. A., 59 (1963), 15317
- 6) G. Büchi, F. Greuter, and T. Tokoroyama, Tetrahedron Letters, 1962, 827-33