

氏 名	広 井 満 ひろ い みつる
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 225 号
学位授与の日付	昭 和 42 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Studies on Sesquiterpenoids in the Leaf Oil of Camphor Tree (樟葉油のセスキテルペン類に関する研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 波多野博行 教 授 後藤良造 教 授 加治有恒

論 文 内 容 の 要 旨

主論文は天然物有機化学の立場から脳樟 (樟腦), リナロール樟 (リナロール), サフロール樟 (サフロール), シネオール樟 (シネオール), セスキテルペン樟 (セスキテルペン類) の分類による 5 品種の葉油中のセスキテルペン類の構造, 性質, 分布などを明らかにしたものである。

第一部においては日本樟 (脳樟) の葉油について研究し, セスキテルペン類とし, β -カリオフィレン, フムレン, α -イランゲン, β -エレメン, β -セリネン並びにネロリドールを分離確認した。

第二部においては, サフロール樟の葉油より β -カリオフィレン, β -ビザボレン, フムレン, β -セリネン, フェルネゼン並びにネロリドールを単離, 同定し, セスキテルペン樟の葉油よりは, α -イランゲン, β -エレメン, フムレン, β -カリオフィレン, β -セリネン, β -カリオフィレンオキシド, α -シペロン並びに主成分のネロリドールを単離証明した。

日本樟の葉油中のセスキテルペン類は, 分別蒸留並びにガスクロマトグラフによる分析の結果, 全液体油中の約10%を占め, セスキテルペン類中には β -カリオフィレン35%, β -セリネン14%, フムレン18%, β -エレメン8%, α -イランゲン3%, および, ネロリドール1%がそれぞれ含まれていることを明らかにした。

また, サフロール樟の葉油中にはセスキテルペン類が約3.2%であって, この中にはカリオフィレン45%, β -セリネン15%, フェルネゼン6%, フムレン5%, β -ビザボレン3%, およびネロリドール6%がそれぞれ含まれており, さらにセスキテルペン樟の葉油については, 全セスキテルペン類が約70%に達し, そのうちにはネロリドール55%, α -イランゲン1.8%, β -エレメン2.5%, β -カリオフィレン6.5%, フムレン5.5%, β -セリネン9.0%, およびカリオフィレンオキシド5.5%が含まれ, α -シペロンは少量しか存在しないことを明らかにした。

試料はいずれも冷却して脱脳した葉油を用いた。これを分留し, 冷却してモノテルペン類ならびに樟腦を可及的にとり除いた残油について, これを精密分留し, 留出油分を一旦シリカゲルに吸着させたのち,

ヘキサンで溶出される炭化水素部分と酢酸エチルで溶出される含酸素化合物とに分離した。炭化水素部分については、さらにこれを精密分留とヘキサンを溶媒とするシリカゲルによる吸着クロマトグラフィーとにより、1- α -イランゲン、1- β -エレメン、1- β -カリオフィレン、フムレン、および d- β -セリネンに分離しおのおのについて同定した。これらの同定には赤外分光分析および核磁気分光分析を用いてその構造を決定した。また、含酸素化合物については、精密分留ののちさらに分取ガスクロマトグラフを用いて分析し、とくに α -シペロンはこれを 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体とし、 β -カリオフィレンとフムレンとはこれらをニトロクロリド誘導体としてそれぞれ確認証明した。

以上の結果のうち、とくに日本樟の葉油中に β -セリネンが、また、セスキテルペン樟の葉油中に β -カリオフィレンオキシドおよび α -シペロンがそれぞれ存在することは申請者によって初めて明確にされたものである。

参考論文はその 1, 4 が芳樟（リナロール樟）の葉油について、その 2, 3, 7 がセスキテルペン樟の葉油について、その 5 がシネオール樟の葉油について行なった一連の研究成果である。その 6, 8 は樟における葉油の生合成過程を 2-C^{14} -メバロン酸を用いて追跡した結果をまとめたものである。その 9 はジチオカルバミン酸アンモニウムと銅、カドミウム、ニッケル、コバルトとの反応を用いる金属の分析法を確立したものである。

論文審査の結果の要旨

申請者の提出論文は、樟の葉油の主成分により分類された日本樟（脳樟）、サフロール樟、リナロール樟、シネオール樟およびセスキテルペン樟の五品種について、セスキテルペン類の構造、性質、分布などを明らかにしたものであって、とくに日本樟の葉油中に β -カリオフィレン、フムレン、 α -イランゲン、 β -エレメン、 β -セリネンおよびネロリドールの存在を、また、サフロール樟の葉油中に β -カリオフィレン、 β -ビザボレン、フムレン、 β -セリネン、フェルネゼンおよびネロリドールの存在を、さらに、セスキテルペン樟の葉油中に α -イランゲン、 β -エレメン、フムレン、 β -カリオフィレン、 β -セリネン、 β -カリオフィレンオキシド、 α -シペロンおよびネロリドールの存在をそれぞれ証明したものである。

主論文では、従来の精密分留法をはじめとする化学的常法に加うるに近年有機化学の研究に導入された種々の物理化学的方法、たとえば赤外分光分析、核磁気分光分析、ガスならびに液体クロマトグラフィーなどがたくみに駆使され、きわめて確実な分析結果を得ている。この研究によって、日本樟すなわち脳樟の葉油中のセスキテルペン類として、 β -セリネンが初めて発見されたことは頗る興味のあることである。また、セスキテルペン樟の葉油中のセスキテルペン類中に β -カリオフィレンオキシドおよび α -シペロンが見出されたが、これらの成分も前記同様に樟脳葉油中には初めての存在であって、これら発見の成果は大きい。さらに、これらと関連してリナロール樟の葉油中にメチルイソブチルケトン、 α -ピネン、ジペンテン、リナロール、樟脳、 α -シトラールおよびフムレンの存在が、また、シネオール樟の葉油中にシネオールのほかにリモネンおよび α -タピネオールの存在がそれぞれ確証されたことは、今日までの葉油分析を基礎づけたものである。参考論文も主としてセスキテルペン類とその生合成に関するきわめて

重要な成果である。

これらの研究成果は、テルペンの化学に新しい知見と進歩とを加えたものであって、未開拓の問題が多い天然物有機化学の分野に貢献するところが少なくない。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。