

総説

## ソルガム属飼料作物およびクローバー類 の精油成分とその質量分析

上 隆保

広島大学生物生産学部, 東広島市 724

1992年4月21日 受付

**要 旨** ソルガム属飼料作物およびクローバー類の各生草を水蒸気蒸留して、それぞれの精油を得た。精油はその全体をガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) で、さらに酸性、フェノール性、塩基性、非極性および極性部に分画して、各フラクションを GC/MS で分析した。そのマススペクトルより、ソルガム属飼料作物から16種の炭化水素類、5種のアルデヒド類、7種のケトン類、6種のアルコール類、11種のエステル類、6種のフェノール類および14種の酸類の計65化合物を同定した (KAMI, 1975; 1977)。一方、クローバー類から15種の炭化水素類、8種のアルデヒド類、2種のケトン類、7種のアルコール類、37種のエステル類、1種のフェノール類および20種の酸類の計90化合物を同定した (KAMI, 1978)。両飼料作物の精油成分を比較すると、ソルガム属飼料作物はケトン類とフェノール類を数多く含有し、クローバー類はエステル類を数多く含有していた。

本論分は、これら同定した化合物の膨大な分析データを整理したものである。

キーワード：クローバー類、質量分析、スペクトル解析、精油成分、ソルガム属飼料作物

### はじめに

飼料作物の香気は家畜の嗜好性と深い関係があり、また家畜の採食量にも影響を与えるであろうという観点から、飼料作物の精油成分の研究を始めた。しかしながら飼料作物の精油成分に関する化学的研究は、著者が研究を開始するまで殆ど行われていなかった。

実験に供した飼料作物は、ソルガム属飼料作物とクローバー類である。ソルガム属飼料作物は、属名が *Sorghum* でアフリカが原産とされており、イネ科作物として世界各地で栽培されている。その利用目的および植物形態よりソルゴ種、グラスソルガム種、グレイソルガム種、ブルームコーン種、特殊目的用ソルガム種および雄性不稔系統の6品種に分類されている。夏期は高温少雨のため飼料作物の生産がひどく低下するが、耐干性および再生力の強いソルガム属飼料作物が高く評価され、特にソルゴ種とグラスソルガム種は家畜の青刈りおよび埋草用飼料として広く栽培されている。クローバー類は、属名が *Trifolium* でヨーロッパおよび小アジアが原産とされており、マメ科牧草として世界各地で栽培されている。その主な品種としてレッドクローバー、ホワイトクローバー、アルサイククローバーおよびサブクローバー等があるが、日本の西南暖地においてはレッドクローバーとホワイトクローバーの突然変異種であるラジノクローバーが広く栽培されている。

これらの飼料作物の精油成分に関する研究はすでに発表している (KAMI, 1975; 1977; 1978) が、この度はこれらの論文で同定した化合物のマススペクトルを中心に解説する。

### 実験材料および方法

#### 1. 実験材料

広島大学生物生産学部附属農場で栽培されたソルゴ種のハイブリッドソルゴとグラスソルガム種のスーダングラスは、それぞれ二番刈り期 (10月) に生草約160 kg をモアーによって収穫した。レッドクローバーとラジノクローバーは、それぞれ最初の開花期 (5月と7月) に生草約260 kg と170 kg をモアーによ

って収穫した。

## 2. 精油の分離

それぞれの生草は細断後広島大学生物生産学部附属実習工場のボイラーを使用して、毎回約30 kg づつを殺菌釜につめて1時間、 $0.8 \text{ kg/cm}^2$ の圧力下で水蒸気蒸留した。留出物は先ず水冷却トラップに捕集し、更に揮散する成分を氷およびドライアイス冷却トラップに捕集した。水冷却トラップの捕集物は食塩を飽和した後エチルエーテルで抽出、無水硫酸ナトリウムで脱水後エーテルを留去して、それぞれ粘稠な精油を得た。これらの捕集物は分析するまで、それぞれ試験管に封印して冷凍庫に保存した。氷およびドライアイス冷却の捕集物はそのまま低沸点成分の検索にあてた。

## 3. 精油の分画

各精油は10%炭酸ナトリウム、3%水酸化ナトリウムおよび3%塩酸水溶液の各20 ml でそれぞれ3回抽出し、つぎに pH を転換後エチルエーテルで再抽出して、酸性部、フェノール部および塩基性部に分離した。残りの中性部は珪酸10 g 中にいれて *n*-ペンタン100 ml を加え、マグネチックスターラー上で2時間攪拌した後ろ過し、つぎにその残渣にエチルエーテル100 ml を加えて同じく攪拌・ろ過して、非極性部と極性部に分離した。先に得た酸性部は、さらにジアゾメタン (VORBECK *et al.*, 1961) でメチルエステルに転換した。

## 4. ガスクロマトグラフ質量分析法

各精油および各フラクションは、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) によって分析した。ガスクロマトグラフは日立 K-53 型、マススペクトロメーターは日立 RMU-6E 型を使用し、その中間にジェット型の分離器を連結している。カラムは10% PEG 20M/Celite 545 の  $3\text{mm} \times 2\text{m}$  を使用し、オープン温度は  $50^\circ\text{C}$  で10分間保持しそれから  $220^\circ\text{C}$  まで1分間に  $3^\circ\text{C}$  で昇温、He 圧は  $1.0 \text{ kg/cm}^2$  であった。マススペクトロメーターはイオン化電圧70 eV, イオン加速電圧1800 V, 全電子電流  $80 \mu\text{A}$ , ターゲット電流  $55 \mu\text{A}$ , イオン源温度  $220^\circ\text{C}$  で操作した。

## 実験結果および考察

ハイブリッドソルゴー、スーダングラス、レッドクローバーおよびラジノクローバーの生草は、それぞれ水蒸気蒸留してその精油を得た。各精油は、分画する前の全体と分画後の各フラクションを GC/MS によって分析した。マススペクトルの解析は、標品のスペクトルおよび既知スペクトル (STENHAGEN *et al.*, 1969) との比較によって行った。つぎに各精油の GC 分析を行い、既知物質とのリテンションタイムの一致によって成分を同定した。これら同定できた化合物は、官能基別に分類して分子イオンともっとも大きな5フラグメントイオンをあげ、そしてそのマススペクトルの考察をした。

### (1) 炭化水素類

ソルガム属飼料作物から  $\text{C}_{15} \sim \text{C}_{29}$  の *n*-アルカンおよび *p*-キシレンを、クローバー類から  $\text{C}_{13} \sim \text{C}_{29}$  の *n*-アルカンおよび *p*-サイメンを同定した (第1表)。これらの化合物のマススペクトルを解説すると、飽和脂肪族炭化水素の分子イオン ( $\text{M}^+$ ) ピークは分子量の増大および枝分かれの増加とともに減少する。質量/電荷数 ( $m/z$ ) 57 ( $\text{C}_4\text{H}_9^+$ ) に一番大きなピーク (基準ピーク) が表れ、 $m/z$  43 ( $\text{C}_3\text{H}_7^+$ ), 71 ( $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$ ), 85 ( $\text{C}_6\text{H}_{13}^+$ ) と続く。主なピーク群は14質量単位 (メチレン  $\text{CH}_2$  に相当) 離れているのが特徴であり、フラグメントイオンの強度は  $\text{M}^+ - 15$  (分子イオンからメチルラジカル  $\text{CH}_3$  の脱離を意味する、以下この意味に準じる) が一番小さい。これは長い直鎖の炭化水素から  $\text{CH}_3$  を失うことが起こりにくいからである。*n*-アルカン類のマススペクトルで  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  のフラグメントピークの相対強度 (基準ピークを100%として他のピークを基準ピークの百分率で表す) は、大体一定している (O'NEAL and WIER, 1951)。

芳香族炭化水素は分子中の芳香族環が分子イオンを安定化するので、 $\text{M}^+$  ピークは十分に大きい。 $m/z$  91 の基準ピークはアルキル基をもつベンゼン環を予想させ、ベンジル陽イオン ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$ ) よりトロピリウム陽イオン ( $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ) あるいはこれらの平衡状態として存在していると考えられている。また  $\alpha$  開裂と再配列によるイオン群は通常  $m/z$  77 (フェニル), 78 (ベンゼン), 79 (ベンゼン+H) に表れる。トロピリウムイオンはさらに開裂し、アセチレン分子を放出して  $m/z$  65 ( $\text{C}_5\text{H}_5^+$ ) を生成する。ベンゼン自身はごくわずかししか開裂しないが、それでも  $m/z$  39 ( $\text{C}_3\text{H}_3^+$ ), 50 ( $\text{C}_4\text{H}_2^+$ ), 51 ( $\text{C}_4\text{H}_3^+$ ), 53 ( $\text{C}_4\text{H}_5^+$ ) に対応す

Table 1. Mass Spectra of Hydrocarbons Identified from the Essential Oils of Hybridsorgo, Sudangrass, Red Clover, and Ladino Clover<sup>a</sup>

compound	forage crop detected <sup>b</sup>	molecular ion (rel intens., %)	five strongest fragment ions (rel intens., %)
<i>n</i> -tridecane	R, L	184( 5)	57(100), 43(77), 71(55), 85(35), 41(28)
<i>n</i> -tetradecane	R, L	198( 4)	57(100), 43(79), 71(57), 85(31), 41(27)
<i>n</i> -pentadecane	H, S, R, L	212( 3)	57(100), 43(77), 71(54), 85(29), 41(26)
<i>n</i> -hexadecane	H, S, R, L	226( 3)	57(100), 43(73), 71(56), 85(34), 41(28)
<i>n</i> -heptadecane	H, S, R, L	240( 3)	57(100), 43(66), 71(52), 85(32), 41(26)
<i>n</i> -octadecane	H, S, R, L	254( 2)	57(100), 43(67), 71(56), 85(33), 41(26)
<i>n</i> -nonadecane	H, S, R, L	268( 2)	57(100), 43(69), 71(56), 85(35), 41(28)
<i>n</i> -eicosane	H, S, R, L	282( 2)	57(100), 43(71), 71(60), 85(38), 41(32)
<i>n</i> -heneicosane	H, S, R, L	296( 2)	57(100), 43(71), 71(57), 85(35), 55(32)
<i>n</i> -docosane	H, S	310( 2)	57(100), 43(85), 71(59), 85(36), 41(35)
<i>n</i> -tricosane	H, S, R, L	324( 2)	57(100), 43(78), 71(57), 85(36), 55(34)
<i>n</i> -tetracosane	H, S	338( 0)	57(100), 43(86), 71(62), 85(41), 41(37)
<i>n</i> -pentacosane	H, S, R, L	352( 0)	57(100), 43(75), 71(60), 85(40), 55(37)
<i>n</i> -hexacosane	H, S	366( 1)	57(100), 43(88), 71(68), 85(41), 55(40)
<i>n</i> -heptacosane	H, S, R, L	380( 1)	57(100), 43(70), 71(59), 85(37), 55(24)
<i>n</i> -octacosane	H, S, R, L	394( 0)	57(100), 43(77), 71(64), 85(39), 55(38)
<i>n</i> -nonacosane	H, S, R, L	408( 0)	57(100), 43(76), 71(63), 85(40), 55(25)
<i>p</i> -xylene	H, S	106(54)	91(100), 106(54), 39(27), 105(24), 51(16)
<i>p</i> -cymene	L	134(27)	119(100), 91(50), 134(27), 117(23), 115(22)

<sup>a</sup>The names of forage crops are omitted from next Table. <sup>b</sup>H=Hybridsorgo; S=Sudangrass; R=Red clover; L=Ladino clover. The same abbreviation applies correspondingly to the following.

Table 2. Mass Spectra of Aldehydes Identified from the Essential Oils

compound	forage crop detected	molecular ion (rel intens., %)	five strongest fragment ions (rel intens., %)
acetaldehyde	H, S	44( 65)	29(100), 44(65), 43(45), 42(16), 41(12)
3-methylbutanal	L	86( 10)	44(100), 43(81), 41(66), 57(30), 58(29)
1-hexanal	R, L	100( 0)	44(100), 56(83), 43(72), 41(72), 57(62)
1-heptanal	R	114( 0)	43(100), 44(72), 70(62), 41(55), 55(47)
1-octanal	R	128( 0)	43(100), 41(62), 44(56), 57(56), 55(48)
1-nonanal	R	142( 0)	57(100), 43(82), 41(77), 56(56), 44(55)
furfural	H, S, L	96(100)	96(100), 95(91), 39(40), 38(10), 29(10)
benzaldehyde	R, L	106( 99)	77(100), 106(99), 105(96), 51(44), 50(26)
phenylacetaldehyde	H, S, R, L	120( 30)	91(100), 120(30), 65(24), 92(23), 89(19)
anisaldehyde	H, S	136( 66)	135(100), 136(66), 77(45), 107(27), 92(22)
veratraldehyde	H, S	166(100)	166(100), 165(58), 95(51), 77(44), 51(35)

るイオン種が認められる (BUDZIKIEWICZ *et al.*, 1964)。

## (2) アルデヒド類

ソルガム属飼料作物からは主に芳香族アルデヒドを、クローバー類からは主に脂肪族アルデヒドを同定した(第2表)。脂肪族アルデヒドの M<sup>+</sup>は C<sub>4</sub> までの低分子量では大きなピークを示すが、C<sub>5</sub> 以上では急速に減少し観測できない場合が多い。C<sub>3</sub> までの *n*-アルデヒドは α 開裂による *m/z* 29 [H-C≡O]<sup>+</sup>が、C<sub>4</sub>~C<sub>6</sub>

の *n*-アルデヒドは  $\beta$  開裂による  $m/z$  44 [ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$ ]<sup>+</sup>が,  $\text{C}_7$ 以上は  $m/z$  43 ( $\text{C}_3\text{H}_7^+$ ) あるいは 57 ( $\text{C}_4\text{H}_9^+$ ) がそれぞれ基準ピークである。また  $\text{C}_5$  までの *n*-アルデヒドは  $\text{M}^+-15$  ( $\text{CH}_3$ ),  $\text{M}^+-28$  ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) に,  $\text{C}_6$  以上では  $\text{M}^+-18$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{M}^+-28$  ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ),  $\text{M}^+-44$  ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ) にそれぞれ同定に必要な特徴的なピーク群が現れる (GILPIN and McLAFFERTY, 1957)。

芳香族アルデヒドは  $\text{M}^+$ が非常に安定していて強く, 引き続いての開裂も小規模である。また  $\text{M}^+-1$  (H) が生成され,  $\text{M}^+$ ピークと同程度の強さを示す。 $\text{M}^+-29$  (CHO) ピークはしばしば基準ピークであり, その強度はメチル置換基の数が増加すると減少する。官能基の  $\alpha$  開裂から生じるアルキルベンゼン型ピーク,  $m/z$  77, 91, 105……およびベンゼン環の開裂からくるピークが重要である (ACZEL and LUMPKIN, 1961)。

#### (3) ケトン類

とくにソルガム属飼料作物から多くの脂肪族ケトンと同定した (第3表)。脂肪族ケトンの  $\text{M}^+$ ピークは, 低分子量ではきわめてはっきりしている。メチルケトン類では全部, エチル, プロピルおよびブチルケトン類では二, 三の例外を除く全部において,  $m/z$  43 [ $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{O}$ ]<sup>+</sup>が基準ピークである。脂肪族ケトンの特徴あるピークとして,  $\text{C}_6$  以上の直鎖状メチルケトンおよび三番目炭素より遠くに分枝のあるメチルケトン類は  $m/z$  58 [ $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2$ ]<sup>+</sup>に,  $\text{C}_7$  以上のエチルケトン類は  $m/z$  72 [ $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2$ ]<sup>+</sup>に, それぞれ転移ピークが存在する (SHARKEY *et al.*, 1956)。

#### (4) アルコール類

Table 3. Mass Spectra of Ketones Identified from the Essential Oils

compound	forage crop detected	molecular ion (rel intens., %)	five strongest fragment ions (rel intens., %)
propan-2-one	H, S	58(29)	43(100), 58(29), 27(18), 42(12), 26(11)
butan-2-one	H, S	72(17)	43(100), 29(40), 27(23), 72(17), 42(9)
pentan-2,3-dione	H, S	100(12)	43(100), 29(54), 57(54), 27(36), 71(31)
hexan-2-one	H, S	100(5)	43(100), 58(34), 29(23), 41(20), 27(17)
octan-2-one	H, S	128(2)	43(100), 58(30), 41(21), 29(18), 27(18)
octan-3-one	R, L	128(5)	43(100), 29(96), 57(64), 27(55), 41(34)
nonan-2-one	H, S	142(2)	43(100), 29(40), 41(37), 58(35), 57(28)
6,10,14-trimethyl-pentadecan-2-one	H, S, R, L	268(0)	43(100), 58(62), 57(52), 71(44), 55(44)

Table 4. Mass Spectra of Alcohols Identified from the Essential Oils

compound	forage crop detected	molecular ion (rel intens., %)	five strongest fragment ions (rel intens., %)
ethanol	H, S, R, L	46(21)	31(100), 45(51), 46(21), 27(18), 29(17)
3-methyl-1-butanol	R, L	88(0)	43(100), 55(92), 41(91), 57(72), 70(68)
<i>cis</i> -3-hexen-1-ol	R	100(5)	41(100), 67(42), 55(39), 69(37), 82(32)
3-methyl-3-pentanol	H, S	102(0)	73(100), 43(62), 55(59), 45(44), 29(32)
1-hexanol	R	102(0)	56(100), 43(81), 55(60), 41(54), 42(45)
1-octen-3-ol	R, L	128(0)	57(100), 43(27), 29(19), 41(14), 72(12)
isophytol	H, S	296(0)	71(100), 43(48), 57(34), 55(31), 41(28)
phytol	H, S, R	296(0)	71(100), 43(50), 57(34), 55(27), 41(26)
benzyl alcohol	H, S, R, L	108(66)	79(100), 108(66), 77(64), 91(57), 107(55)
2-phenylethanol	H, S	122(23)	91(100), 92(48), 65(27), 122(23), 51(23)
linalool oxide (+)	H	170(0)	59(100), 43(50), 68(33), 94(28), 83(28)

(+), probable artifact.

ソルガム属飼料作物からは主に芳香族アルコールを、クローバー類からは主に脂肪族アルコールを同定した(第4表)。とくにクローバー類に *cis*-3-hexen-1-ol (一名 leaf alcohol) および 1-octen-3-ol (一名 matsutake alcohol) の不飽和アルコールが存在した。 $C_3$  以下の脂肪族アルコールは  $M^+$  ピークが確認されるが、 $C_4$  以上からは非常に小さくなる。それ故  $M^+ - 18$  ( $H_2O$ ) のピークを  $M^+$  ピークとよく間違える。第一アルコールでは  $m/z$  31 [ $CH_2=OH$ ] $^+$  に顕著なピークを示すのが特徴であり、 $n-C_4$  以下では基準ピークである。 $n-C_5$  以上では  $m/z$  41, 42, 55, 56 のオレフィンピークが基準ピークである。また第一アルコールの中、normal および  $\gamma$ -branch のアルコールは  $M^+ - 33$  ( $CH_2OH + 2H$  あるいは  $H_2O + CH_3$ ) および  $M^+ - 46$  ( $CH_2CH_2OH + 1H$  あるいは  $CH_2OH + CH_3$ ) に、 $\beta$ -branch のアルコールは  $M^+ - 31$  ( $CH_2OH$ ) および  $M^+ - 32$  ( $CH_3OH$ ) に、それぞれ重要なピークが出る (FRIEDEL *et al.*, 1956)。

芳香族アルコールは  $M^+$  が安定でピークが大きい。 $M^+ - 1$  (H) ピークはベンジルアルコールのみ大きく出るが、同族のアルコールは比較的小さい。 $M^+ - 29$  (COH) はベンジルアルコールの、 $M^+ - 31$  ( $CH_2OH$ ) は 2-フェニルエタノールの、それぞれ基準ピークである (ACZEL and LUMPKIN, 1960)。またアルキルベンゼン型ピークおよびベンゼンの開裂ピークが認められる。

#### (5) エステル類

エステル類の中、とくにクローバー類から多くのメチル、エチルエステルおよび酢酸エステルを同定した(第5表)。脂肪酸エステルの  $M^+$  ピークは一般に分子量の増加とともに非常に小さくなる。 $n-C_5$  以上の脂肪酸のメチルエステルは  $m/z$  74 [ $CH_2=C(OH)-OCH_3$ ] $^+$  が基準ピークであり、 $m/z$  87, 101, 115……の14質量の差のあるピークと  $M^+ - 31$  ( $OCH_3$ ) に特徴あるピークが出る。 $n-C_6$  以上の脂肪酸のエチルエステルは  $m/z$  88 [ $CH_2=C(OH)-OC_2H_5$ ] $^+$  に基準ピークか大きなピークが出現し、 $m/z$  101, 115, 129……の14質量の差のあるピークと  $M^+ - 45$  ( $OC_2H_5$ ) にピークが出るのが特徴である。酢酸エステルは  $m/z$  43 ( $CH_3C \equiv O^+$ ) が基準ピークで、 $m/z$  61 ( $CH_3-COO^+ + 2H$ ) に転移ピークが出るのが特徴である。またプロピオン酸のメチルおよびエチルエステルは  $m/z$  29 ( $C_2H_5^+$ ) が、プロピルエステル以上は  $m/z$  57 ( $C_2H_5C \equiv O^+$ ) が基準ピークで、ともに  $m/z$  75 ( $C_2H_5-COO^+ + 2H$ ) に転移ピークが出る (SHARKEY *et al.*, 1959)。

芳香族カルボン酸のエステルは顕著な  $M^+$  ピークを示す。メチルエステルは  $M^+ - 31$  ( $OCH_3$ ) あるいは  $M^+ - 59$  ( $COOCH_3$ ) に、エチルエステルは  $M^+ - 45$  ( $OC_2H_5$ ) あるいは  $M^+ - 73$  ( $COOC_2H_5$ ) に、それぞれ基準ピークが出る (BUDZIKIEWICZ *et al.*, 1964)。

#### (6) フェノール類

ソルガム属飼料作物から多くのフェノール類を同定し、クローバー類からフェノールのみを同定した(第6表)。フェノール類は  $M^+$  ピークが顕著にあらわれる。これは酸素原子の非共有電子を含む共鳴構造に起因すると云われている。一般に  $M^+ - 28$  (CO) および  $M^+ - 29$  (COH) にピークが見られるが、これらはアルキルベンゼン型ピークあるいはベンゼンの開裂ピークに一致する。その外クレゾール類は  $M^+ - 1$  (H) に、エチルおよびジメチルフェノール類は  $M^+ - 15$  ( $CH_3$ ) に、それぞれ基準ピークか大きなピークが現れる (ACZEL and LUMPKIN, 1960)。

#### (7) 酸類

ソルガム属飼料作物およびクローバー類からほぼ同じ酸類を同定した(第7表)。 $C_3$  以下の低分子量のモノカルボン酸は  $M^+$  ピークがはっきりあられ、 $M^+ - 17$  (OH),  $M^+ - 18$  ( $H_2O$ ),  $M^+ - 45$  (COOH) および  $m/z$  45 (COOH $^+$ ) に顕著なピークがあらわれる。 $C_4$  以上の  $n$ -モノカルボン酸は  $M^+$  ピークが小さくなるが、 $m/z$  60 ( $CH_3COOH^+$  あるいは  $C_3H_7OH^+$ ) に基準ピークか大きなピークがあらわれるのが特徴である。その外  $m/z$  73 ( $CH_2CH_2COOH^+$ ), 87 ( $CH_2CH_2CH_2COOH^+$ ), 101……に、炭素数の増加と共に14質量単位 ( $CH_2$ ) 増加したピークがあらわれる (HAPP and STEWART, 1952)。しかし  $C_{15}$  以上の高級脂肪酸は GC/MS で分析が不可能であったので、ジアゾメタンでメチルエステルに転換して分析した。これらメチルエステルのスペクトル解説は、(5)エステル類にある。

芳香族モノカルボン酸は  $M^+$  ピークが安定で非常に大きい。他の顕著なピークは  $M^+ - 15$  ( $CH_3$ ),  $M^+ - 17$  (OH),  $M^+ - 18$  ( $H_2O$ ) および  $M^+ - 45$  (COOH) に出る (McLafferty and Gohlke, 1959)。しかし安息香酸を除く他の芳香族酸は GC/MS で分析が不可能であったので、ジアゾメタンでメチルエステルに転換して同定した。これらメチルエステルのスペクトル解説は、(5)エステル類に述べている。

Table 5. Mass Spectra of Esters Identified from the Essential Oils

compound	forage crop detected	molecular ion (rel intens., %)	five strongest fragment ions (rel intens., %)
methyl acetate	R, L	74(15)	43(100), 74(15), 29(14), 42(10), 59(7)
methyl <i>n</i> -butyrate	L	102(0)	43(100), 29(88), 27(67), 41(40), 45(43)
methyl 2-methylbutyrate	L	116(0)	57(100), 88(97), 41(55), 29(45), 85(33)
methyl isovalerate	L	116(0)	74(100), 41(70), 57(65), 29(61), 43(60)
methyl caproate	L	130(0)	74(100), 43(65), 29(35), 87(32), 27(30)
methyl pelargonate	L	172(0)	74(100), 87(45), 43(31), 41(19), 55(17)
methyl palmitate	H, S	270(5)	74(100), 87(60), 43(35), 41(21), 55(20)
ethyl formate	H	74(12)	31(100), 28(80), 29(65), 27(49), 45(33)
ethyl acetate	H, R, L	88(4)	43(100), 29(27), 27(16), 45(16), 61(10)
ethyl propionate	H, S	102(8)	29(100), 57(66), 28(41), 27(39), 45(24)
ethyl <i>n</i> -butyrate	L	116(3)	43(100), 29(96), 27(81), 71(47), 41(44)
ethyl 2-methylbutyrate	R, L	130(5)	57(100), 29(65), 102(49), 85(37), 41(36)
ethyl isovalerate	R, L	130(0)	88(100), 57(80), 29(78), 85(76), 43(72)
ethyl <i>n</i> -valerate	R, L	130(0)	29(100), 85(91), 57(74), 88(69), 60(44)
ethyl caproate	R, L	144(0)	88(100), 43(70), 29(50), 99(48), 60(42)
ethyl oenanthane	R, L	158(0)	43(100), 88(65), 41(33), 45(33), 29(31)
ethyl caprylate	R, L	172(0)	43(100), 45(87), 60(82), 88(51), 57(30)
ethyl pelargonate	R, L	186(3)	88(100), 55(85), 43(61), 29(55), 41(41)
ethyl caprate	R, L	200(0)	43(100), 88(91), 41(63), 29(62), 57(60)
ethyl laurate	R, L	228(6)	88(100), 43(75), 60(62), 41(58), 57(51)
ethyl myristate	H, S, R, L	256(6)	88(100), 43(55), 101(49), 41(42), 55(37)
ethyl pentadecanoate	R, L	270(6)	43(100), 57(81), 55(68), 88(61), 41(58)
ethyl palmitate	H, S, R, L	284(14)	88(100), 43(71), 101(55), 41(52), 55(47)
ethyl linoleate	R, L	308(0)	43(100), 45(49), 55(44), 41(36), 57(34)
ethyl oleate	R, L	310(6)	55(100), 43(93), 41(73), 57(71), 69(68)
ethyl stearate	R, L	312(11)	88(100), 43(88), 57(72), 55(63), 101(56)
isoamyl acetate	R, L	130(0)	43(100), 70(39), 55(29), 41(23), 42(14)
<i>n</i> -amyl acetate	R, L	130(0)	43(100), 70(34), 41(28), 42(24), 61(23)
<i>cis</i> -3-hexenyl acetate	R	142(0)	43(100), 82(59), 67(59), 41(19), 55(11)
<i>n</i> -hexyl acetate	H, S, R, L	144(0)	43(100), 56(44), 55(24), 41(23), 61(22)
1-octen-3-yl acetate	R, L	170(0)	43(100), 41(50), 67(33), 55(24), 99(19)
<i>n</i> -octyl acetate	H, S, L	172(0)	43(100), 41(41), 45(27), 55(25), 57(21)
cetyl acetate	H	284(0)	43(100), 57(82), 55(56), 41(54), 69(49)
phytyl acetate	H, S	338(0)	43(100), 57(86), 55(73), 41(60), 69(59)
methyl phenylacetate	L	150(16)	91(100), 39(41), 65(39), 51(32), 63(21)
ethyl benzoate	R, L	150(21)	105(100), 77(62), 122(32), 150(21), 51(16)
ethyl phenylacetate	R, L	164(17)	91(100), 29(40), 43(38), 57(30), 55(25)
benzyl acetate	H, S, R, L	150(19)	43(100), 108(67), 41(42), 91(42), 55(38)
phenethyl acetate	R, L	164(5)	104(100), 91(33), 105(32), 77(22), 79(15)
diethyl malonate	L	160(6)	115(100), 60(52), 88(51), 133(38), 61(30)
diethyl succinate	L	174(4)	101(100), 73(81), 129(56), 74(55), 102(19)
<i>cis</i> -3-hexenyl caproate	R	198(0)	82(100), 43(86), 67(64), 41(51), 55(48)

Table 6. Mass Spectra of Phenols Identified from the Essential Oils

compound	forage crop detected	molecular ion (rel intens., %)	five strongest fragment ions (rel intens., %)
phenol	H, S, R, L	94(100)	94(100), 39(37), 66(34), 65(27), 40(19)
<i>o</i> -cresol	H, S	108(100)	108(100), 107(79), 79(47), 77(43), 90(28)
<i>p</i> -cresol	H, S	108(85)	107(100), 108(85), 77(29), 79(25), 39(24)
<i>p</i> -ethylphenol	H, S	122(37)	107(100), 122(37), 77(22), 39(18), 27(16)
3,4-xyleneol	H, S	122(68)	107(100), 122(68), 121(60), 39(32), 77(26)
guaiacol	H, S	124(78)	109(100), 124(78), 81(62), 27(34), 39(31)

Table 7. Mass Spectra of Acids Identified from the Essential Oils

compound	forage crop detected	molecular ion (rel intens., %)	five strongest fragment ions (rel intens., %)
acetic acid	H, S, R, L	60(56)	43(100), 45(94), 60(56), 29(33), 41(29)
2-methylbutyric acid	H, R, L	102(3)	41(100), 29(70), 57(51), 74(46), 60(40)
valeric acid	H	102(2)	60(100), 43(98), 41(97), 27(73), 39(67)
caproic acid	H, S, R, L	116(0)	60(100), 73(46), 41(33), 43(29), 27(24)
oenanthalic acid	H, S, R, L	130(0)	60(100), 73(99), 41(74), 43(64), 55(50)
caprylic acid	H, S, R, L	144(3)	60(100), 73(64), 43(61), 41(51), 55(38)
pelargonic acid	H, S, R, L	158(5)	60(100), 73(80), 43(74), 41(70), 57(69)
capric acid	H, S, R, L	172(8)	60(100), 73(90), 43(83), 41(73), 55(69)
undecanoic acid	R, L	200(7)*	74(100), 43(82), 87(71), 41(66), 55(55)*
lauric acid	H, S, R, L	200(16)	73(100), 60(96), 43(90), 41(81), 55(68)
myristic acid	H, S, R, L	228(22)	73(100), 60(88), 43(87), 41(86), 55(76)
pentadecanoic acid	R, L	256(7)*	74(100), 43(95), 87(63), 41(55), 55(55)*
palmitic acid	R, L	270(8)*	74(100), 87(59), 43(44), 41(29), 55(28)*
oleic acid	R, L	296(0)*	43(100), 55(93), 41(77), 69(63), 57(57)*
stearic acid	R, L	298(0)*	74(100), 87(76), 43(46), 41(36), 55(27)*
benzoic acid	H, S, R, L	122(78)	105(100), 77(82), 122(78), 51(47), 50(28)
phenylacetic acid	H, S, R, L	150(25)*	91(100), 150(25), 65(13), 59(11), 43(9)*
<i>p</i> -toluic acid	R, L	150(37)*	119(100), 91(64), 150(37), 65(28), 89(21)*
salicylic acid	R, L	152(63)*	120(100), 92(64), 152(63), 121(44), 43(37)*
anisic acid	H, S, R, L	166(33)*	135(100), 166(33), 77(22), 43(19), 92(14)*
veratric acid	H, S, R, L	196(94)*	165(100), 196(94), 79(30), 51(26), 77(24)*

\* , mass spectra of methyl esters of each acid after methylation.

## お わ り に

マススペクトルを官能基別に要約すると次のようである。

1. 脂肪族飽和炭化水素は  $m/z$  57が基準ピークで,  $m/z$  43, 71, 85……と炭素数に応じて14質量単位離れたピーク群が続く。芳香族炭化水素は  $M^+$ ピークが大きく,  $m/z$  91に基準ピークあるいは大きなピークが出現する。
2.  $C_3$  までの脂肪族アルデヒドは  $m/z$  29が,  $C_4 \sim C_6$  の  $n$ -アルデヒドは  $m/z$  44が,  $n-C_7$  以上は  $m/z$  43あるいは57が基準ピークである。芳香族アルデヒドは  $M^+ - 29$ がしばしば基準ピークである。
3. 脂肪族ケトン類は  $m/z$  43が基準ピークである。その外メチルケトン類は  $m/z$  58に, エチルケトン類は  $m/z$  72に特徴ある転移ピークが出現する。

4.  $n$ -C<sub>4</sub> 以下の脂肪族アルコールは  $m/z$  31が、 $n$ -C<sub>5</sub>以上はオレフィンピーク ( $m/z$  41, 42, 55, 56) が基準ピークである。芳香族アルコールは  $M^+$ - 29あるいは  $M^+$ - 31が基準ピークである。
5.  $n$ -C<sub>5</sub> 以上の脂肪酸のメチルエステルは  $m/z$  74が、 $n$ -C<sub>6</sub> 以上の脂肪酸のエチルエステルは  $m/z$  88あるいは43が、酢酸エステルは  $m/z$  43が基準ピークである。芳香族カルボン酸のメチルエステルは  $M^+$ - 31あるいは  $M^+$ - 59に、エチルエステルは  $M^+$ - 45あるいは  $M^+$ - 73に基準ピークが出る。
6. フェノール類としてクレゾールは  $M^+$ - 1に、エチルおよびジメチルフェノールは  $M^+$ - 15に基準ピークか大きなピークが出る。
7. C<sub>4</sub>以上の脂肪酸は  $m/z$  60が基準ピークである。芳香族カルボン酸は安息香酸を除いてそのメチルエステルで同定した。

謝辞 GC/MS の測定および解析は長谷川香料株式会社川崎研究所の林和夫常務取締役および梁井哲也主席研究員にお願いした。ここに厚く御礼申し上げる。また実験材料は広島大学生物生産学部附属農場より提供して頂いた。ここに深く感謝する。

### 引用文献

- ACZEL, T. and LUMPKIN, H. E., 1960, Correlation of mass spectra with structure in aromatic oxygenated compounds, aromatic alcohols and phenols. *Anal. Chem.*, 32 : 1819-1822.
- ACZEL, T. and LUMPKIN, H. E., 1961, Correlation of mass spectra with structure in aromatic oxygenated compounds, methyl substituted aromatic acids and aldehydes. *Anal. Chem.*, 33 : 386-389.
- BUDZIKIEWICZ, H., DJERASSI, C. and WILLIAMS, D. H., 1964, Interpretation of mass spectra of organic compounds. pp. 162-212, Holden-Day, Inc., San Francisco.
- FRIEDEL, R. A., SCHULTZ, J. L. and SHARKEY, A. G., Jr., 1956, Mass spectra of alcohols. *Anal. Chem.*, 28 : 926-934.
- GILPIN, J. A. and McLAFFERTY, F. W., 1957, Mass spectrometric analysis, aliphatic aldehydes. *Anal. Chem.*, 29 : 990-994.
- HAPP, G. P. and STEWART, D. W., 1952, Rearrangement peaks in the mass spectra of certain aliphatic acids. *J. Am. Chem. Soc.*, 74 : 4404-4408.
- KAMI, T., 1975, Identification of components in the essential oil of Hybridsorgo, a forage sorghum. *J. Agric. Food Chem.*, 23 : 795-798.
- KAMI, T., 1977, Composition of the essential oils of Sudangrass and Hybridsorgo, forage sorghums. *J. Agric. Food Chem.*, 25 : 1295-1299.
- KAMI, T., 1978, Qualitative and quantitative analyses of the essential oils of red and Ladino white clovers. *J. Agric. Food Chem.*, 26 : 1194-1197.
- McLafferty, F. W. and GOHLKE, R. S., 1959, Mass spectrometric analysis, aromatic acids and esters. *Anal. Chem.*, 31 : 2076-2082.
- O'NEAL, M. J., Jr. and WIER, T. P., Jr., 1951, Mass spectrometry of heavy hydrocarbons. *Anal. Chem.*, 23 : 830-843.
- SHARKEY, A. G., Jr., SHULTZ, J. L. and FRIEDEL, R. A., 1956, Mass spectra of ketones. *Anal. Chem.*, 28 : 934-940.
- SHARKEY, A. G., Jr., SHULTZ, J. L. and FRIEDEL, R. A., 1959, Mass spectra of esters, formation of rearrangement ions. *Anal. Chem.*, 31 : 87-94.
- STENHAGEN, E., ABRAHAMSSON, S. and McLafferty, F. W., 1969, Atlas of mass spectra data. vol. I, II and III, Interscience, New York.
- VORBECK, M. L., MATTICK, L. R., LEE, F. A. and PEDERSON, C. S., 1961, Preparation of methyl esters of fatty acids for gas-liquid chromatography. *Anal. Chem.*, 33 : 1512-1514.



## Components and Mass Spectrometry of the Essential Oils of Forage Sorghums and Clovers

Takayasu KAMI

*Faculty of Applied Biological Science, Hiroshima University,  
Higashi-Hiroshima 724, Japan*

The second crops of Hybridsorgo and Sudangrass, forage sorghums, and the first crops of red and Ladino white clovers were, respectively, distilled with steam to collect the essential oils. The essential oils were analyzed by combined gas chromatography-mass spectrometry, directly or after the fractionation into acidic, phenolic, basic, nonpolar, and polar fractions. From the essential oils of forage sorghums, 65 compounds consisting of 16 hydrocarbons, 5 aldehydes, 7 ketones, 6 alcohols, 11 esters, 6 phenols, and 14 acids were identified through comparison of mass spectra with authentic spectra (KAMI, 1975; 1977). On the other hand, from the essential oils of clovers, 90 compounds consisting of 15 hydrocarbons, 8 aldehydes, 2 ketones, 7 alcohols, 37 esters, phenol, and 20 acids were identified (KAMI, 1978). In comparison of the components of forage sorghums and clovers, many ketones and phenols were contained in sorghums, while many esters were contained in clovers.

The mass spectra of identified compounds by functional groups are explained as follows.

1. Aliphatic saturated hydrocarbons have the base (largest) peak at  $m/z$  (mass-to-charge ratio) 57, and then follow at  $m/z$  43, 71, and 85. The major peaks in the high mass region occur at intervals of 14 mass units. The molecule ion peak of aromatic hydrocarbons is very large, in contrast to aliphatic hydrocarbons. This difference is attributed to the stability of the benzene ring, the effect being general in most aromatic compounds. Aromatic hydrocarbons appear the base peak or the large peak at  $m/z$  91.

2. Aliphatic aldehydes from  $C_1$  to  $C_3$  have the base peak at  $m/z$  29, normal aldehydes from  $C_4$  to  $C_6$  at  $m/z$  44, and normal aldehydes more than  $C_7$  at  $m/z$  43 or 57, respectively. The base peak of aromatic aldehydes is frequently the  $[M-29]^+$  (the loss of mass 29 from molecular ion).

3. Aliphatic ketones have the base peak at  $m/z$  43. In addition, methyl ketones produce a characteristic rearrangement peak at  $m/z$  58 and ethyl ketones at  $m/z$  72, respectively.

4. Aliphatic alcohols less than  $n-C_4$  have the base peak at  $m/z$  31 and the base peak of normal alcohols more than  $C_5$  is an olefin-type peak ( $m/z$  41, 42, 55, 56). The base peak of aromatic alcohols is the  $[M-29]^+$  or  $[M-31]^+$ .

5. The methyl esters of long-chain carboxylic acids (pentanoates and higher) have the base peak at  $m/z$  74, the ethyl esters of long-chain carboxylic acids (hexanoates and higher) at  $m/z$  88 or 43, and acetates at  $m/z$  43, respectively. The base peak of the methyl esters of aromatic acids is the  $[M-31]^+$  or  $[M-59]^+$ , the base peak of the ethyl esters of aromatic acids is the  $[M-45]^+$  or  $[M-73]^+$ .

6. In phenols, cresols have the base peak or the large peak at  $[M-1]^+$ , and ethyl and dimethyl phenols at  $[M-15]^+$ , respectively.

7. Long-chain normal carboxylic acids (butyric acid and higher) have the base peak at  $m/z$  60. In aromatic acids, only benzoic acid was directly identified by GC/MS but the other acids were identified from the methyl esters of the acids.

**Key words** : clovers, essential oil components, forage sorghums, mass spectrometry, spectra interpretation