

心材テルペノイドの研究

住本, 昌之

<https://doi.org/10.15017/15001>

出版情報 : 九州大学農学部演習林報告. 38, pp.1-38, 1964-11-28. 九州大学農学部附属演習林
バージョン :
権利関係 :

心材テルペノイドの研究

住 本 昌 之

Masashi SUMIMOTO

Studies on heartwood terpenoids

目 次

緒 言	第二篇 すぎ心材テルペノイド
第一篇 こうやまき心材テルペノイド	§ 1. 序
§ 1. 序	§ 2. <i>Cryptomeridiol</i> の単離
2. 分 離	第一章 <i>Cryptomeridiol</i> の構造
第一章 <i>Sciadin</i> の構造	§ 1. 総 論
§ 1. 総 論	§ 2. 実験の部
§ 2. 実験の部	結 語
第二章 <i>Methyl Sciadopate</i> の構造	謝 辞
§ 1. 総 論	引用文献
§ 2. 実験の部	

緒 言

針葉樹心材はいわゆる木材の三要素，セルローズ，ヘミセルローズ，リグニンの外に，かなり多量の抽出成分を含んでおり，この中で一般にテルペノイドが量的に最も多い．利用の面からも重要なもので，例えばパルプ工業の主要な副産物であるトール油の主成分は，ジテルペン酸であり，化学工業原料として広く利用されている．まつ属から採取される *oleoresin* いわゆる *resin* もまた同じである．その他針葉樹の亜硫酸塩蒸解に当つては多量の *p-cymen* が得られ，種々の用途に供されている．また合成樟腦の出現による天然樟腦採取の急速な没落は余りにもよく知られたことであるが，その採取は現在もお一部において行なわれており，木材化学工業ないしは木材工業との共存による打開策が講ぜられつつある．

テルペノイドの化学はすでに前世紀において，モノテルペンを主とした香料化学の研究に始まり，徐々にセスキテルペン，ジテルペン，トリテルペンへと進展してきたが，初期における，O. Wallach. 中期，後期における，L. Ruzicka の貢献に負うところが大きい．前者によるモノテルペンを主としたテルペノイド化学の基礎の確立，後者によるその後のセスキ，ジ，トリテルペノイドの研究，ことに，*isoprene rule*，さらに *biogenetic isoprene rule*¹⁾ の提唱は，最近のテルペノイド化学ならびに関連領域の急激な発展をもたらした．テルペノイド，カロチノイド，ステロイドを始めとするいわゆる *isoprenoid* なる概念は

天然有機化合物の化学において、かなり広汎な分野にわたるものであり、これらの生体内合成における基本的な単位は、**isopentenyl pyrophosphate** であることが明らかにされている²⁾。最近のテルペノイド化学の発展は多くのすぐれた成書に記載されているとおりである³⁾。

松柏科植物成分と分類学上の位置との関係については、すでにエルトマンにより広汎に論じられ⁴⁾、さらに一門により強力に研究されつつある⁵⁾。松柏科植物抽出成分の主要な成分であるテルペノイドが重要な **indicator** の役割を果していることは当然である。

こうやまき *Sciadopitys verticillata Sieb. et Zucc.* は本邦中部、西部にのみ分布する針葉樹で、一属一種、分類学上独得の位置を占め、特異な耐久性をもって知られており、その故に、様々の用途に供されている。当然独得の心材成分の存在が予期されたが、**sciadin**⁶⁾、**methyl sciadopate**⁷⁾、**verticillol**⁸⁾ なる三種の新テテルペンが単離され、前二者の構造が明らかにせられた。最後の **verticillol** については現在進行中であり、本論文ではこれについては述べない。

すぎ *Cryptomeria japonica D. Don.* も本邦特産の樹種で、建築用材その他広汎な用途に供されている。わが国における最も重要な造林樹種として知られている。その心材成分については、近藤教授らの報告⁹⁾があるが、筆者らも一セスキテルペンを単離し、**cryptomeridiol** と命名し、その構造を明らかにした¹⁰⁾。

以下に、**sciadin**、**methylsciadopate**、**cryptomeridiol** についての構造研究の経過を述べる。

第一篇 こうやまき心材テルペノイド

§ 1. 序

こうやまき心材テルペノイドについては、すでに川村博士の詳細な研究がなされており¹¹⁾、水蒸気蒸留により留出してくる留分について、**cedrene**、**cedrol**、**phyllocladene** ならびに **diterpene-X**、 $C_{20}H_{32}O_2$ 、mp. 135° 等の存在が報告せられた。後に近藤教授（当時農林省林業試験場）はこうやまき心材の顕著な耐久性の原因を明らかにすべく物質の検索を開始されたが、たまたま最初に得られた結晶が後に **sciadin** と命名せられた新物質であつた。近藤教授はこの物質が $C_{20}H_{34}O_4$ なる組成を有し、酸素 4 ケのうち、2 ケはラクトン環として存することを推定せられた¹²⁾。筆者はこの研究を引継ぎ、**sciadin** の構造を明らかにするとともに、新たに、**methyl sciadopate** を単離し、その化学構造をも明らかにした。

§ 2. 分 離

本研究の初期の試料は名古屋営林局管内において、後期の試料は熊本営林局西都営林署管内において採取され、材粉となし風乾して、抽出用試料とした。

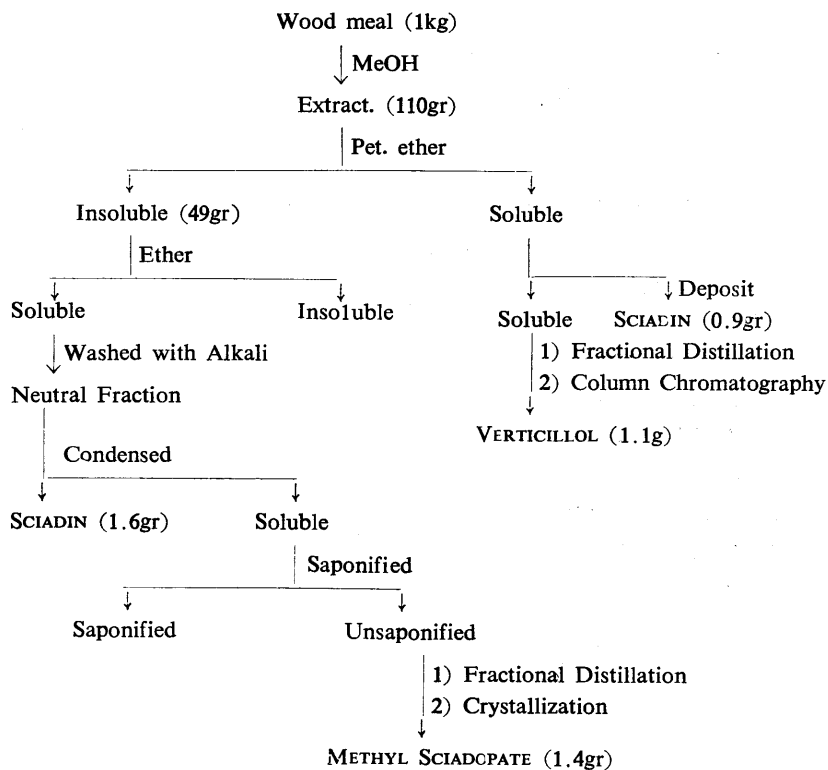
材粉 (1kg) を熱メタノールにて 2 回抽出し、抽出液は合して減圧濃縮し、粘稠な抽出物 (110gr.) を得る。これに石油エーテル (500cc) を加えて、充分にかきまぜ、可溶部と不溶部に分ける。可溶部は冷所に 2 日間放置した後、析出する結晶を吸濾し、エタノールより再結すれば、**sciadin** (0.9gr.) を得る。**sciadin** を除いた石油エーテル可溶部は炭酸ソー

ダ、ついで苛性ソーダにて洗い、酸性部、フェノール部を除き中性部を得る。中性部の分留、カラムクロマトにより、verticillol (1.1gr.) が得られるが、これについては詳述しない。

石油エーテル不溶部(49gr.) はさらにエーテル (300cc) とよくかきまぜ、可溶部は 1N-苛性ソーダついで水にて洗い、乾燥後、40ccまで濃縮し、冷所に数日間放置する。析出する結晶を濾別し、エタノールより再結晶すれば、さらに sciadin(1.6gr.) が得られる。

エーテル可溶部母液から、エーテルを留去すれば、粘稠な油状物 (15gr.) が得られる。この油状物 (75gr.=5kg 材粉相当) に10%アルコール性カリ(200cc) を加え、1時間還流鹼化して、sciadin その他の鹼化可能の物質を除く。すなわち還流後水 (200cc) を加えて、アルコールを減圧留去し、不鹼化部はエーテルにて、洗い取り、水洗乾燥後エーテルを留去する。残った油状物 (70gr.) を分留に付し、b.p. 220~250°/4mmHg なる留分 (15gr.) を得た。この留分を少量のベンゼンにとかし、微かに濁りを生ずるまで、石油エーテルを加えた後、1週間冷所に放置後、析出する結晶 (7gr.) を吸濾して、イソプロピルエーテルから再結すれば、methyl sciadopate が得られる。

以上の概要を次の図に示す。



Isolation Scheme

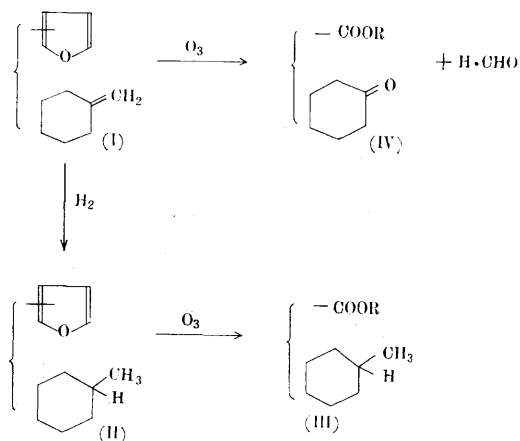
第一章 Sciadin の構造

§ 1. 総論

Sciadin の分子量は始め近藤教授により、ラスト法によって測定せられたが、sciadin が分解し易いため、十分に明確な数字は得られなかった。元素分析の結果とあわせ、 C_{20} ないしは C_{25} と推定せられ、このうち恐らくは C_{20} が妥当なものと考えられた。これは後に sciadin のラクトン環を開いて得られる sciadinic acid の滴定、元素分析、結晶水の定量により、この酸の組成が $C_{20}H_{26}O_5 \cdot H_2O$ にて示されることが明らかとなり、確定するに至った。

Sciadin, $C_{20}H_{24}O_4$, m.p. 160° , $[\alpha]_D + 10.3^\circ$ は過マンガン酸カリ、臭素を脱色し、テトラニトロメタンにて鮮黄色を、Ehrlich 反応は赤色を呈する。IR スペクトルからは、ラクトン環 ($1736cm^{-1}$)、フラン環 ($1636, 1607, 1505, 870cm^{-1}$)¹³⁾ ならびにヴィニリデン基 ($1638, 894cm^{-1}$) の存在が推定せられた。sciadin を氷醋酸中、アダムスの白金上にて接触還元すれば、約 3.6 モルの水素を吸収して反応は止まり、粘稠な油状物が得られる。そこで同じ触媒を用い、溶媒をアルコールに代え、水素 1 モルを吸収したところで反応を止めると、dihydrosciadin が得られる。Dihydrosciadin, $C_{20}H_{26}O_4$, m.p. 206° , $[\alpha]_D + 44.8$ は sciadin と同じく、Ehrlich 反応陽性で、その IR スペクトルはラクトン環 ($1728cm^{-1}$)、フラン環 ($3175, 1492, 879, 818cm^{-1}$)¹³⁾ の存在を示し、ヴィニリデン基の消失が認められる。なお sciadin の U.V. スペクトル ($\lambda_{max} = 206m\mu$, $\epsilon 9,100$) は dihydrosciadin においては $\lambda_{max} = 210m\mu$ ($\epsilon 5,840$) ヘシフトし通常の β 位に置換基を有するフラン化合物の吸収に一致する¹⁴⁾。

Dihydrosciadin (II) をオゾン酸化して得られる酸性部をジアゾメタンにてメチル化すれば、C17-acid (III) のメチルエステルが得られる。このものはも早や Ehrlich 反応陰性であり、IR スペクトルと共にフラン環の消失したことを示している。Sciadin (I) 自身のオゾン酸化ではフォルムアルデヒドが得られ、デメドン誘導体として確認した。不揮発性の酸性部はジアゾメタンにてメチル化し、C16-ketoacid (IV) のメチルエステルを得た。このものの IR スペクトルはラクトン環 ($1762cm^{-1}$)、エステル ($1743cm^{-1}$)、6 員環ケトン ($1710cm^{-1}$) の存在を示すが、ケトンの存在は 2,4-dinitrophenyl hydrazone を得て確認した。以上の事実を右のような部分式で表わすことができる。



Sciadin をアルコール性カリにて鹼化すれば、ラクトン環が開いて、先に記した sciadinic acid (V), $C_{20}H_{26}O_5 \cdot H_2O$ が得られる。この酸は不安定で、容易に脱水せられて、ラクトン環を形成し、もとの sciadin にかえる。このラクトン化は sciadinic acid を希メタノールで再結を反覆している途中においてさえ起ることがあるが、sciadinic acid の mp.

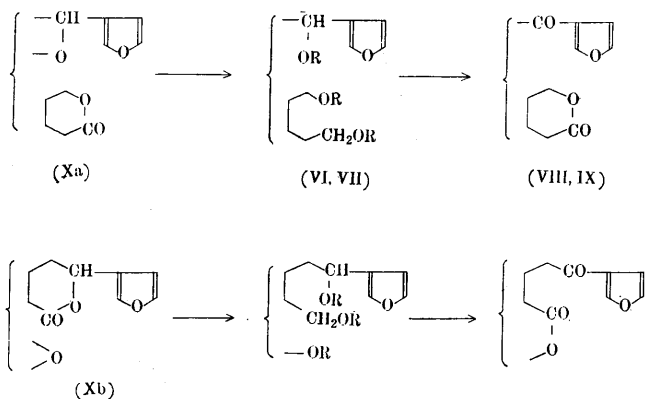
112° においても発泡分解し, **sciadin** にかえる. またエステル化すべく, デアゾメタンで処理しても, エステルは得られず, **sciadin** が得られる. ラクトンの開環によって生じた **OH** 基を, アセチル化の条件で, アセチルクロリド-ピリジンにて処理しても, 結果は同じで **sciadin** のみが得られる. 以上の事実は **sciadin** にラクトン環の存することを証明するものではあるが, これが 5 員環かまたは 6 員環であるかはこれまでのデータでは決定することができない. すなわち **sciadin** (I), **dihydrosciadin** (II) のラクトンによる **IR** バンドはそれぞれ 1736, 1728 cm^{-1} で 6 員環ラクトンの範囲内にあるが, おのおのをオゾン酸化して得られる **C16-ketoacid** (IV), および **C17 acid** (III) のおのおののエステルが示すラクトンバンドの位置は, それぞれ 1762, 1750 cm^{-1} であり, むしろ 5 員環ラクトンの範囲にある. 5 員環か 6 員環かの決定は **Sciadin** に残された, もう 1 ケの酸素 (2 ケはラクトン, 1 ケはフラン環) の性質を明らかにすることによって, 始めて可能であった.

Sciadin は常法によりアシル化せられず, またその **IR** スペクトルの **OH** 領域には, 全く吸収が認められない. すなわち **sciadin** には **OH** 基は存在しない. **Sciadin** はまた, カルボニル試薬とも反応しないので, カルボニル基をも有していないと思われる. したがって **sciadin** に残された, 4 番目の酸素は, エーテル型として存することが推定せられる.

Sciadin 並びに **dihydrosciadin** を LiAlH_4 で還元すれば, 粘稠な油状物が得られるが, これらをベンゾイル化すれば, おのおのの **tribenzoate** が得られる. すなわち $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}$ (OCOC_6H_5)₃ (VI), $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}$ (OCOC_6H_5)₃ (VII) であるが, 両者はいずれも **Ehrlich** 反応陽性であり, おのおの **IR** もフラン環の存在を示す. これらのことは, **sciadin** 分子の 4 ケの酸素のうち, フラン環を除く 3 ケの酸素は, 還元開裂を受けて, トリオールとなったことを示している. **Sciadin** 並びに **dihydrosciadin** から得られるそれぞれのトリオールをクロム酸-ピリジンにて酸化すれば, それぞれ, **ketolactone** $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (VIII) **dihydroketolactone** $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (IX) が得られる. 両者の **IR**, **UV** スペクトル ($\lambda_{\text{max}}=254\text{m}\mu$; $\epsilon 3,600$)¹⁵⁾ ならびに **Ehrlich** 反応陰性¹⁶⁾ なることは, ラクトン環の存在とともに, β -フリルケトン系の存在を示しているもので, これは後述するごとく, 化学的にも証明せられた. 上記 **ketolactone** (VIII) については, 後に石川らにより, 同一組成を有する, 二種の異性体の混合物であることが指摘せられた¹⁷⁾.

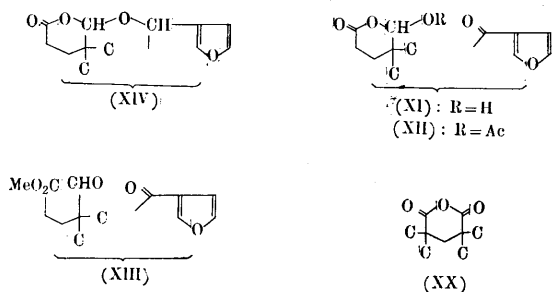
以上の事実は, **sciadin** がつぎに示す二つの部分式 (**Xa** & **Xb**) のいずれかにて表わされるべきことを示している. このうち (**Xb**) は, よく知られた型であり, 接触還元により容易に **hydrogenolysis** を受け, 飽和の酸となるものである¹⁸⁾. しかるに **sciadin** は, 諸種の条件下による接触還元にて, 痕跡の酸をも与えない. このことは **sciadin** が (**Xb**) 型でないことを推定させるものであるが, (**Xa**) 型なることの証明は, 後述する実験によりなされた.

Sciadin を鹼化して得られる **sciadinic acid** (V) をクロム酸ピリジンにて酸化すれば, **ketolactol** $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_5$ (XI) が得られる. このものはフェーリング溶液を還元し, テトラゾリウムクロリドで橙色を呈する. (XI) をアセチル化すれば, **monoacetate** $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_5$ (XII) が得られ, このものは, も早フェーリング溶液を還元せず, テトラゾリウムクロリド試験も陰性である. 両者の **IR** スペクトルについてみれば, (XI) の **OH** バンド, 3356 cm^{-1} は (XII) では消失し, また (XI) にみられた 1696 cm^{-1} に代って, (XII) では 1771,



1742cm^{-1} に強い吸収が現われる。一般にアルコールアセテートは 1750cm^{-1} 以下に吸収が現われるのに対して、フェノールアセテート、ラクトールアセテートではそれ以上に現われることが知られており、上記の呈色反応の (XI) から (XII) への変化、並びに (XI) が重曹可溶なのに対して (XII) が不溶であること、などを考えあわせれば (XI) にラクトール構造が存在し、(XII) がラクトールアセテートであることは容易に推察せられるところである。すなわち異常に高波数とも思われる (XII) の 1771cm^{-1} の吸収は、ラクトールアセテートによるものとしてのみ説明可能である。また ketolactol (XI) をジアゾメタンで処理すれば、ラクトール環は開いて、aldehydeester $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_5$ (XIII) が得られる。その IR スペクトルはアルデヒド基の存在 ($2752, 1716\text{cm}^{-1}$) 並びに通常メチルエステルの存在 (1730cm^{-1}) を示している。又このエステル (XIII) は 2:4-ジニトロフェニルヒドラジンにて黄橙色沈澱を生ずるが、酸化銀とは反応せず、原料を回収するので、アルデヒド基は強い立体障害を受けていることが想像せられる。以上の結果から sciadin の部分構造 (XIV) を提出することが可能である。

上の部分式は dihydrosciadin について行なつた一連の実験によりさらに確認せられた。Sciadin について行なつたのと、同じ条件で dihydrosciadin を鹼化すると、無晶形の dihydrosciadinic acid が得られる。これをクロムピリジン酸化すると、ketolactol (XI) に相当する dihydroketolactol (XV),



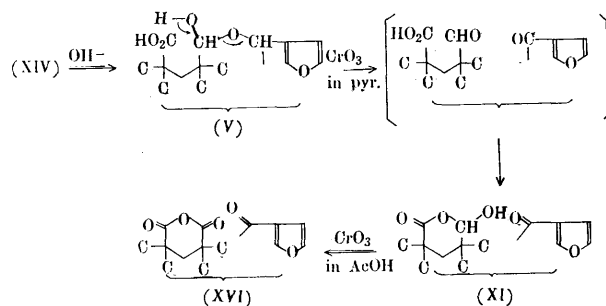
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_5$ が得られるが、中性部からは出発物質である dihydrosciadin の外に ketoanhydride (XVI), $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_5$ が得られる。Dihydroketolactol (XV) をアセチル化すれば、monoacetate $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_6$ (XVII) が得られる。(XV) が Fehling 溶液を還元し、テトラゾリウムクロリドで橙色を呈するに対し、後者 (XVII) は陰性である。すなわち sciadin よりの Ketolactolmonoacetate (XII) に対応する。また (XV) をジアゾメタンで処理すれば、(XIII) に対応する dihydro-aldehyde ester (XVIII) が得られる。その IR スペクトルはアルデヒド ($2722, 1722\text{cm}^{-1}$), エステル (1722cm^{-1} : overlapp) の存在を示してお

り、NMRスペクトルもアルデヒド ($\tau=0.00$, 1H, singlet), メチルエステル ($\tau=6.35$, 3H, singlet) の存在を示し, (XIII) に相当する dihydro 体であることを証明するものである。

先に述べた ketoanhydride (XVI) は dihydroketolactol (XV) を氷醋酸中クロム酸にて酸化することにより、好収量にて得ることができる。このものは、勿論フェーリング溶液を還元せず、テトラゾリウムクロリドで呈色しない。その IR スペクトル (1787 , 1759cm^{-1}) は典型的なグルタル酸無水物型であることを示している¹⁹⁾。この ketoanhydride (XVI) は予期に反して、アルカリに安定で、0.2N-アルコール性カリ中、還流 2 時間にて 1.6 モル、3 時間にてようやく 1.92 モルを消費した。すなわちこの ketoanhydride も強い立体障害を受けており、恐らく部分式 (XX) にて示されるような anhydride であることが推定せられる。また上記の (XVI) の鹼化で得られた油状酸を無水醋酸と還流して、低収量ながらもこの ketoanhydride へかえすことができた。

以上に得られた (XI~XVIII)

はすべて、その IR, U.V. スペクトルが β -フリルケトンの存在を支持している。すでに記した sciadin の部分構造式 (XIV) を推定し得る所以であるが、sciadin から ketolactol (XI) ないし ketoanhydride (XVI) への変化は右のように説明することができる。



かくして sciadin $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$ の 4 ケの酸素の性質が明らかにせられ、相互の関係も明瞭に示し得ることとなった。

一方 sciadinic acid (V) を重曹溶液中、過マンガン酸カリにて酸化すれば、hydroxyketolactone (XXI) $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$ が得られる。アルコール性カリにて鹼化すれば、1 モルを消費するが、酸性にすればふたたび出発物質にかえる。このことは Sciadin, dihydrosciadin が同一条件下での、鹼化で、それぞれ sciadinic acid, dihydrosciadinic acid を与えることと比較して著しく異なっており、(XXI) の分子中に sciadin, dihydrosciadin とは異なった型のラクトン、ないしラクトールエーテルの存在を示唆するものである。

Hydroxyketolactone (XXI) の IR スペクトル (3480cm^{-1}) は OH 基の存在を示すが、(XXI) はクロム酸-ピリジンに安定であり、また無水醋酸-ピリジンでアセチル化されない。しかし無水醋酸-醋酸ソーダと 2 時間煮沸すれば、低収量ではあるが monoacetate $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_7$ (XXII) が得られる。このものの IR スペクトルは (XXII) がも早や OH 基を有していないことを示す。これらの事実は (XXI) の OH 基が、三級であることを推定せしめるものであるが、チオニルクロリド-ピリジン、オキシ塩化磷-ピリジンなどの脱水剤にて脱水せられない事実は、この OH 基は単に三級というだけでなく、いわゆる bridge-head に位置していることを示すものである。

Hydroxyketolactone (XXI) およびその monoacetate (XXII) の IR ならびに UV スペクトルは β -フリルケトンのそれによく一致する。Ehrlich 反応は両者ともに陰性であ

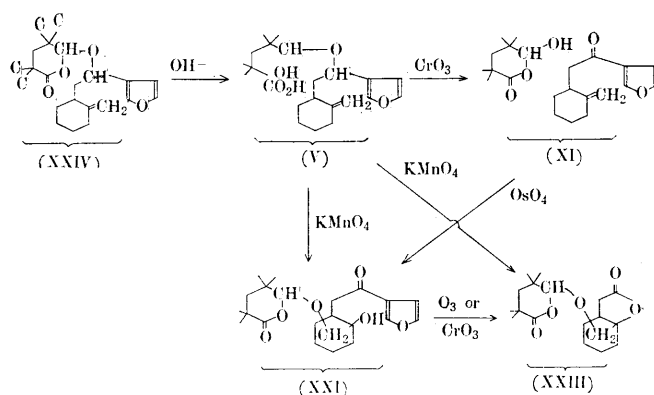
には、新しく生じたラクトンのバンドが含まれており、したがってこれは五員環ラクトンである。いうまでもなく (XXI) のフラン環の酸化分解によって生じたカルボン酸と、三級 OH との閉環によってできたラクトン環である。(XXI) に未解決のまま残された酸素は、dilactone (XXIII) にもそのまま存在しているはずである。

Dilactone (XXIII) は hydroxykeolactone (XXI) 同様、カルボニル試薬と反応しない。またもしカルボニル試薬と反応しない不活性なケトン基が存在するとすれば、(XXIII) は当然その紫外部、280~300 μ 付近に弱い吸収が存在するはずであるが、これも全く認められない。このことは (XXIII), したがって (XXI) がその分子中にケトン基を有していないことを支持しており、先に記した部分構造 (XXIa) は否定せられる。したがって hydroxyketolactone (XXI) はラクトールエーテル型構造 (XXIb) にて現わされるべきであり、問題の IR バンド (1760, 1728 cm^{-1}) は枝分かれによるものと解釈されねばならない。従来カルボニル領域における枝分かれは、butenolide, cyclopentenone などにおいて観察せられているが、ここに記したラクトールエーテル型構造による枝分かれは例がないようである²⁰⁾。

Sciadin におけるラクトールエーテルと hydroxyketolactone (XXIb) におけるそれとが、性質を異にすることは、すでに述べたが、(XIV) 式に示されるように、sciadin のラクトールエーテル構造の一端は、フラン環に隣接する炭素に結合している。hydroxyketolactone においては、その結合が、酸化開裂を受け、 β -フリルケトンとなっているから、(XXIb) におけるラクトールエーテル構造は、当然 sciadin のそれと異なり、酸化により新たに生じた OH 基との結合によるものと考えられる。

一般に過マンガン酸カリの二重結合に対する OH 基の付加はシス型に入って、 α -グリコールを与えることが知られている。すでに記したとおり、sciadin したがって sciadinic acid にはチクロヘキサン環に結合するヴィニサデン基が存在しており、このヴィニリデン基に 2 ケの OH 基が入り、新生した一級アルコールがラクトールエーテルを形成すると考えれば、他方の三級アルコールは bridge-head に残ることとなり、hydroxyketolactone (XXI) の性質を合理的に説明することができる。このことを証明するために、ketolactol

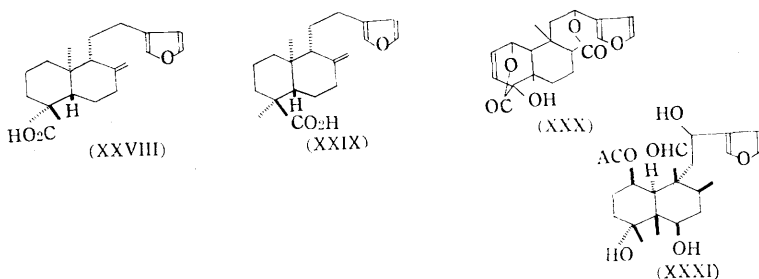
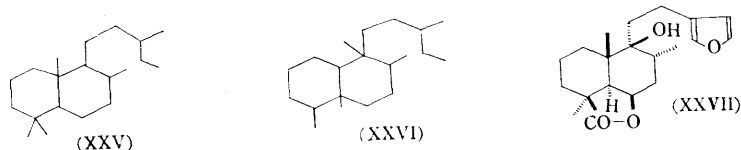
(XI) に 1 モルの四酸化オスミウムを反応させたところ、予期どおり hydroxyketolactone (XXI) を得ることができた。以上の事実から sciadin の部分構造は (XXIV) に拡張せられ、hydroxyketolactone, 並びに dilactone はそれぞれ (XXI), (XXIII) 式にて矛盾なく説明せられる。



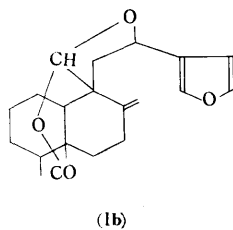
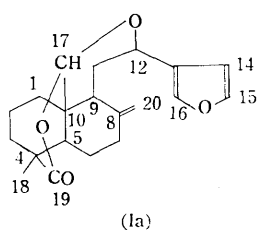
上式に示したとおり、dilactone (XXIII) は、sciadinic acid (V) の過マンガン酸カリ酸化をより強い条件を用いることにより、直接得ることが可能である。なお (XXI), (XIV) のラクトールエーテルの新たに閉環する部分は、その閉環しやすさから考えて、当

然 5 員環ないし 6 員環が考慮されねばならない。

以上のように **sciadin** の部分構造 (XXIV) が提出せられ、**sciadin** 分子中のすべての原子団の相互関係が明らかにせられた。この間に得られたすべての **sciadin** 誘導体および分解成績体の原子団、ならびに元素分析値を考慮すれば、**sciadin** はその分子中に 2 ケの炭素環を有していなければならない。炭素環の決定は脱水素によったが、**sciadin** 自身は勿論、これに簡単な処理を施したものの脱水素では、目的は全く達せられず、次のような数段階を経て始めて達せられた。すなわち **sciadin** を LiAlH_4 で還元して **triol** となし、氷醋酸中、アダムス白金にて接触還元し、得られた油状物をクロム酸-ピリジンにて酸化した後、クレメンゼン還元を行なつた。かくして得られた無色の油状物をセレン脱水素に付し、少量の油状の成績体を得た。このものの UV スペクトル ($\lambda_{\text{max}}=231, 287, 323\text{m}\mu$) は 1,2,5-trialkyl-naphthalene のそれに一致し、また得られたピクラートの混融により、1,2,5-trimethylnaphthalene であることを確認した。このことは **sciadin** が **manool** 型 (XXV) ないしはその変形 (XXVI) をその炭素骨核として有していることを示しており、それらの骨核を有する既知のフラノイドゲテルペン、すなわち **Marrubiin** (XXVII)²¹、**daniellic acid** (XXVIII)²²、**polyalthic acid** (XXIX)²³、**columbin** (XXX)²⁴、並びに **cascarillin** (XXXI)²⁵ などに近縁のものと考えられる。



Sciadin の部分構造 (XXIV) と、その炭素骨核 (XXV, XXVI) を満足させる式は (Ia) または (Ib) のみであり、**sciadin** の構造はそのいずれかで表わされなければならない。



このうち (Ia) 式がより妥当であることは、NMR スペクトルの測定によって明らかにせられた。すなわち **sciadin** の NMR スペクトルはただ 1 ケの C-メチル基の存在を示しており、その sharp

singlet ($\tau=8.77$, 3H)はこのメチルが、4級炭素に結合していることを示すものである。またこのピークの位置は C_4 に存するメチル基のうち、同時に C_4 に $-CO_2R$, $-CHO$, $-CH_2OR$ などの酸素を含む炭素が結合する場合のピークの位置によく一致している²⁶⁾。またこのスペクトルは β -置換フラン特有のピーク ($\tau=2.60$, 2H; $\tau=3.53$, 1H)²⁷⁾ を示し、 $\tau=4.50$, 1Hのピークは2つの酸素原子を結合している炭素上のプロトンを示し²⁸⁾、clerodin (XXXII) 誘導体にその好例がみられる²⁹⁾。Dihydrosciadin, dihydroaldehyde-ester (XVIII) のスペクトルにも、4級炭素に結合するメチル基のピークが、それぞれ ($\tau=8.76$ ならびに 8.78) に観察せられる。また sciadin のヴァニリデン基によるピーク ($\tau=5.17\sim 4.99$) は、dihydrosciadin ではみられない。このように (Ib) 式から期待せられる C-メチルによる doublet は全く認められず、(Ia) 式から期待せられる singlet のみがみられたことは、sciadin の構造が (Ib) でなく、(Ia) にて表わされることを支持するものである。このことは、さらに次の実験により化学的にも証明せられた。

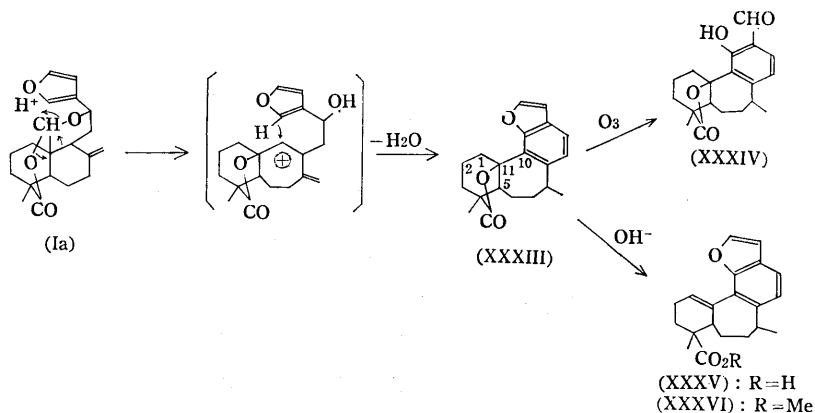
Sciadin をベンゼンまたはクロロホルム中塩化水素ガスにて処理すれば、anhydrosciadin (XXXIII) が得られる。Anhydrosciadin $C_{20}H_{22}O_3$ は sciadin や dihydrosciadin に比し、極めて弱い Ehrlich 反応を呈する。その IR スペクトルはこれまでに述べた、 C_{20} の sciadin 誘導体のそれと異なり、 β -置換フランの特性吸収がみられず、代って芳香核 (1605 , 1575 , $1540cm^{-1}$) ならびに 5員環ラクトン ($1759cm^{-1}$) のバンドがみられる。またその UV スペクトル、 $\lambda_{max}=250$, 257 , 279 , $288m\mu$ (ϵ 13200, 11750, 3850, 4000) はむしろベンゾフランのそれに類似する³⁰⁾。ベンゾフラン誘導体のオゾン酸化ではサリチルアルデヒドの得られることが知られているが³¹⁾、anhydrosciadin をオゾン酸化すれば、norphenol (XXXIV) $C_{19}H_{22}O_4$ が得られる。このものはサリチルアルデヒド同様、アルカリで黄色、塩化第二鉄にて紫色を呈し、2,4-ジニトロフェニルヒドラジンで橙色の沈澱を与える。その IR スペクトルは、OH 領域 (3μ 附近) に弱い、幅広い吸収帯がみられ、chelated hydroxyl の存在を示しており、また芳香核に共役したカルボニル基 ($1674cm^{-1}$) の存在も認められる。さらに norphenol の UV スペクトルは中性における場合も、アルカリ性における場合も、サリチルアルデヒドのスペクトルに平行であり、o-hydroxyacetophenone のそれとは類似していない³²⁾。以上の事実は norphenol (XXXIV) がサリチルアルデヒド型構造を有することを証明するものであり、したがって anhydrosciadin (XXXIII) にはベンゾフラン核の存することが明らかである。

一方 anhydrosciadin をジエチレングリコール中苛性カリにて鹼化すれば、ラクトン環の開環と同時に、脱水が起こり、bis-anhydrosciadinic acid (XXXV), $C_{20}H_{22}O_3$ が得られ、そのメチルエステル $C_{21}H_{24}O_3$ (XXXVI) には OH バンドは認められない。このような鹼化の条件で容易に脱水が起こるのは lactonic hydroxyl が芳香核に隣接する4級炭素に結合するものとして、合理的に説明し得る。すなわち bis-anhydrosciadinic acid において新生した二重結合は芳香核に共役しなければならない。bis-anhydro-compound の UV スペクトルを、anhydrosciadin と比較すれば、極大吸収の位置は、全体として僅かながら長波長部へのシフトがみられるに過ぎないが、吸収の強度もやや増大している。このことは新生した二重結合と、芳香核とが同一平面に並び得ないような立体障害の存在を物語るものである。以上の事実に基づき、sciadin (Ia) より、anhydrosciadin (XXXIII) の生成を次のように説明することができるが、類似のベンゾフラン構造の生成を (Ib) から推定

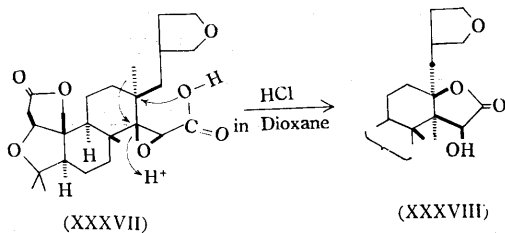
することには無理があるようである。

UV スペクトルの比較

Anhydrosciadin (XXXIII)	$\lambda_{max}=250m\mu ; 257m\mu ; 279m\mu ; 288m\mu$ $\epsilon : 13,200 ; 11,750 ; 3,850 ; 4,000$
Methyl bisanhydro- sciadinate (XXXVI)	$\lambda_{max}=256m\mu ; 261m\mu(\text{sh}) ; 277m\mu(\text{sh}) ; 288m\mu$ $\epsilon : 15,000 \quad 14,500 \quad 4,000 \quad 3,200$
Bisanhydrosciadinic acid (XXXV)	$\lambda_{max}=256m\mu ; 260m(\text{sh}) ; 278m\mu(\text{sh}) ; 288m\mu$ $\epsilon : 15,200 \quad 14,400 \quad 4,000 \quad 3,200$



上記の転位反応の第一段階は、本質的には **hexahydrolimoninic acid (XXXVII)** より、**isohexahydrolimoninic acid (XXXVIII)** への転位反応機構と類似のものである。³³⁾ (オキシド環の開裂, C-C 結合の転位, 酸素ローンペアによるアタック)。



Bisanhydrosciadinic acid (XXXV)

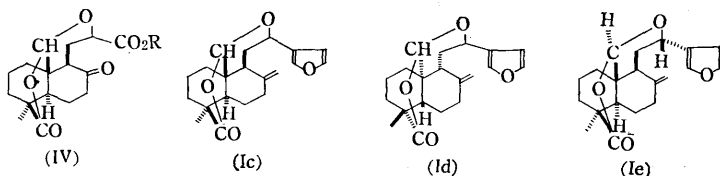
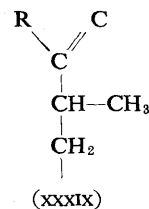
に新生した二重結合の位置は, Δ^{11-1} か Δ^{11-5} のいずれかであるが, もし後者ならば, β, γ -不飽和酸となるので, 容易に脱炭酸が起るはずであるが, 実際には全く認められない. またそのメチルエステル (XXXVI) の

スペクトル, 827cm^{-1} のバンドは 3 置換二重結合の存在を示すと思われる. これらのことから二重結合の位置は Δ^{11-1} と推定せられる. またこの構造を分子模型にて組めば, 芳香核とこれに共役する二重結合が同一平面をとり得ないことが認められる.

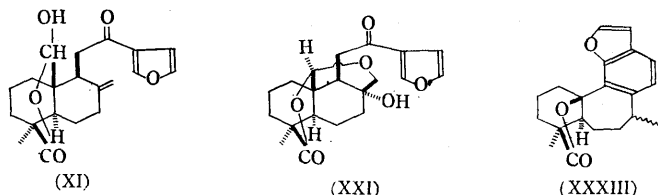
Anhydrosciadin (XXXIII) の NMR スペクトルはさきに記した構造の正しさを支持している. すなわち 2 ケの C-メチルが存在し, そのうち 1 ケは C₄ に始めから存在するメチル基 ($\tau=8.77$, singlet) であり, 他の 1 ケはヴィニリデンより新生したメチル基 ($\tau=8.57$, doublet, $J=7\text{cps}$) で, 部分構造 (XXXIX) 式にて説明せられる³⁴⁾. **Well-defined peaks** ($\tau=3.32; 2.35$) はフラン環の α -および β -プロトン各 1 ケに当る. 隣接する芳香核上の 2 ケのプロトンは $\tau=2.38\sim 2.98$ に現われており, $\tau=6.93$ を中心とする複雑なピー

クは (XXXIV) 式 of the methine-proton である. かくして **anhydrosciadin** の (XXXIII) 式 of the correct ことが証明せられた.

Sciadin (Ia) の立体構造は, そのラクトールエーテル構造より, (Ic) または (Id) であり, それ以外ではあり得ない. **Sciadin** のオゾン酸化で得られる **C₁₆-ketoacid** のメチルエステル (IV) の, ORD-曲線は強い負の Cotton 効果 ($[\alpha]_{307} -565^\circ$) を示しており, 類似構造の ORD-曲線との比較から,³⁵⁾ この **C₁₆-ketoacid**, したがって **sciadin** 自身も, そのラクトールエーテル基が β -位に存すべきことが明らかである. **C₁₂** の立体配位は充分明らかではないが, **anhydrosciadin** 生成の機構を考慮すれば (Ie) にてよりよく説明せられる.



かくして **sciadin** (Ie) が推定せられたので, **ketolactol** (XI), **hydroxyketolactone** (XXI), **anhydrosciadin** (XXXIII) はそれぞれ次の立体構造で表わし得る.



§ 2. 実験の部

融点はキャピラリーを用いて測定し, 未補正である. 旋光度はとくに記したものの外はクロロホルム中にて測定した. NMR スペクトルは重クロロホルム中, テトラメチルシランを内部標準とし, Varian-A60 を使用した. ORD はデオキサン中 Rudolf high-precision photoelectric spectropolarimeter により測定した.

1) Sciadin の性質

その単離法についてはすでに分離の項に詳述した. アルコールより再結, $mp. 160^\circ$, $[\alpha]_D +10.3^\circ$, $\lambda_{max} 206m\mu (\epsilon 9, 100)$, $\nu_{max}^{Nujol} 1736, 1636, 1606, 1505, 894, 870cm^{-1}$.

Found: C, 72.9; H, 7.4%.

$C_{20}H_{24}O_4$ として, C, 73.14; H, 7.37%

2) Sciadin の接触還元

a) **Sciadin** (0.3gr) を氷醋酸 (20cc) にとかし, Pd-C (0.1gr) を加えて接触還元すれば, 3.4モルの水素を吸収した後, 反応は停止する. 氷醋酸を減圧留去して, エーテルにとり, fractionate すれば, 酸性物質は全く得られず, 油状の中性物質のみが得られた.

b) **Sciadin** (0.3gr) をアルコール (50cc) にとかし, アダムス白金 (30mg) 上にて, 1モルの水素を吸収させた後, 反応をとめ, 溶媒を減圧留去する. 成績体は少量の醋酸を含むアルコールより再結して **dihydrosciadin** (II) を得る.

mp.206°, $[\alpha]_D +44.8$, $\lambda_{\max}=210m\mu$ ($\epsilon 5,840$), $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}=3175, 1728, 1492, 879, 817\text{cm}^{-1}$.

Found: C, 72.5 ; H, 8.0%

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4$ として C, 72.70 ; H, 7.93%

3) Dihydrosciadin のオゾン酸化

Dihydrosciadin (0.5gr) をクロロホルム (40cc) にとかし, -13°C にてオゾン飽和させた後, 水 (5cc) を加え, 20分還流してオゾニドを分解させる. 冷後, 酸性部を取り出し, dil. MeOH から再結して C-17 acid (85mg) を得た. mp. 135~175°

Found : C, 64.5 ; H, 7.7%

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_5 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ として C, 64.35 ; H, 7.85%

この酸はエーテル中ジアゾメタンにて処理し, 成績体を dil. MeOH より再結すれば, メチルエステルが得られる. mp. 191°, $[\alpha]_D +4.1^\circ$, $\nu_{\max}^{\text{KBr}} 1750\text{cm}^{-1}$

Found : C, 67.2 ; H, 8.1%

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_5$ として C, 67.06 ; H, 8.13%

4) Sciadin のオゾン酸化

a) Sciadin (132mg) をクロロホルム (20cc) 中, 寒剤にて冷しながら, オゾン飽和させた後, 加熱することなく溶媒を減圧留去する. 残渣は水蒸気蒸留に付し, 留出液 pH のをほぼ 7.0 に調整した後, デメドン (150mg) を加えて一夜放置する. 析出物を MeOH より再結し, 標品との混融により, formaldehyde-dimedone compound であることを確認した. 収量 65mg.

b) Sciadin (1.0gr) をクロロホルム (40cc) にとかし, dihydrosciadin の場合と同様に処理して, 酸性物質 (85mg) を得, デアゾメタンにてメチル化した後, 中性アルミナの短いカラムをとおし, 溶出物をアセトン-リグロイン, ついで, dll. MeOH より再結, さらに減圧昇華して, C_{16} -ketoacid のメチルエステル (11mg) を得た.

mp. 210°, $[\alpha]_D^{\text{EtOH}} -9.5^\circ$, $[\alpha]_{789}^{\text{Dioxane}} -17.8^\circ$, $[\alpha]_{589}^{\text{Dioxane}} -22.3^\circ$, $[\alpha]_{307}^{\text{Dioxane}} -565^\circ$, $[\alpha]_{290}^{\text{Dioxane}} +393^\circ$, $\nu_{\max}^{\text{KBr}} 1762, 1743, 1710\text{cm}^{-1}$

Found : C, 63.4 ; H, 6.9%

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_6$ として C, 63.34 ; H, 6.88%

常法により 2:4-dinitrophenylhydrazone を得て, dil. MeOH より再結. mp. 249°

Found : C, 55.3 ; H, 5.2 ; N, 10.2

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_9\text{N}_3$ として C, 54.97 ; H, 5.22 ; N, 11.155

5) Sciadin ならびに dihydrosciadin の LiAlH_4 還元

Sciadin (0.2gr) をテトラヒドロフラン (20cc) にとかし, LiAlH_4 (0.2gr) のエーテル溶液を滴下した後, 6時間還流させる. 湿ったエーテル (10cc), ついで希硫酸 (20%, 15 cc) を冷却しながら加える. 数回エーテルにて抽出した後, エーテル液は合して, 炭酸ソーダ, 水, 塩酸, 水にて順次洗い, 乾燥して, 溶媒を留去する. 得られたゼラチン様物質は, ピリジン (1.5cc) にとかし, ベンゾイルクロリド (0.5cc) を氷冷しつつ加えて, 一夜放置する. ついで水 (30cc) 中へ投じ, エーテルにて抽出する. 得られた粘潤な油状物をアルミナクロマトにかければ, 結晶性物質が得られ, MeOH より再結, tribenzoate (VI) を得. mp. 114°, $[\alpha]_D -11.9^\circ$

Found : C, 76.1 ; H, 6.4%

$C_{41}H_{42}O_7$ として C, 76.11 ; H, 6.55%

Dihydrosciadin を上記同様処理すれば, dihydrotribenzoate (VII) が得られる. MeOH より再結. mp. 142°, $[\alpha]_D -29.7^\circ$

Found : C ; 75.9 ; H, 6.8%

$C_{41}H_{44}O_7$ として C, 75.90 ; H, 6.84%

6) Sciadin より sciadinic acid (V) の生成

Sciadin (1.0gr) をアルコール性カリ (10%, 15cc) と40分還流させた後, 等量の水を加えて, 溶媒を減圧留去する. さらにこの操作を反覆し, アルコールを完全に追出した後, 水溶液はそのまま冷所に24時間放置する. ついで水冷した希塩酸を, 外側を冷しながら滴下し, 酸性となし, 析出物は吸沓, 水洗する. dil. MeOH より再結し, sciadinic acid (1.1gr) を得. mp. 112°mp. にて発泡分解するが, さらに加熱を続ければ, ふたたび結晶化し, 160° にてとける. Carl-Fischer 試薬による結晶水の定量結果は 0.96 モル. 滴定による分子量測定値は 358. ($C_{20}H_{26}O_5 \cdot H_2O$ として 364).

Found : C, 65.7 ; H, 7.8%

$C_{20}H_{26}O_5 \cdot H_2O$ として C, 65.91 ; H, 7.74%

重曹可溶の酸であるが, ダイアゾメタンによるメチル化, アセチルクロリド-ピリジンによるアセチル化で sciadin に復る.

7) Triol より ketolactone (VIII), dihydroketolactone (IX) の生成

Sciadin の $LiAlH_4$ 還元により得られるゼラチン様の Triol (0.1g) をピリジン溶液 (1 cc) となし, これをクロム酸 (0.2g), ピリジン (2cc) のコンプレックス中へ投じ, 一夜放置した後, MeOH (2cc) を加えて 1 時間かきまぜる. ついで水中に投じ, 析出物をエーテル抽出し, エーテル液は希塩酸, 水, 重曹, 水にて順次洗い, 乾燥後エーテルを留去し, dil. MeOH 再結, ketolactone (VIII) を得る. mp. 137~140°, $[\alpha]_D -52.8^\circ$, $\lambda_{max} = 254 m\mu (\epsilon 3,600)$, $\nu_{max}^{KB}:$ 3145, 1735, 1673, 1572, 1519, 887, 871 cm^{-1} .

Found C, 73.2 ; H, 7.6%

$C_{20}H_{24}O_4$ として C, 73.14 ; H, 7.37%

Dihydrosciadin から得られる triol を全く同様に処理して, dihydroketolactone (IX) を得た. mp. 154°, $[\alpha]_D +41.9^\circ$, $\lambda_{max} = 253 m\mu (\epsilon 3,450)$, $\nu_{max}^{KB}:$ 3170, 1735, 1680, 1572, 1518, 870 cm^{-1} .

Found C, 72.5 ; H, 7.7%

$C_{20}H_{26}O_2$ として C, 72.70 ; H, 7.93%

8) Sciadinic acid (V) より ketolactol (XI) の生成

Sciadinic acid (1.0gr) のピリジン (10cc) 溶液を, クロム酸 (2.0 gr)-ピリジン (20cc) コンプレックス中へ加え, triol より ketolactone (VIII) への酸化に述べたのと同じように処理する. 得られる酸性部を dil. MeOH より再結し, ketolactol (XI, 0.41gr) を得る. mp. 178°, $[\alpha]_D^{EtOH} -52.8$, $\lambda_{max} = 253 m\mu (\epsilon 3,550)$, $\nu_{max}^{Nujol}:$ 3356, 3145, 1696, 1645, 1578, 1513, 908, 873 cm^{-1}

Found C, 69.7 ; H, 6.9%

$C_{20}H_{24}O_5$ として C, 69.75 ; H, 7.02%

この ketolactol (XI) を常法通り無水醋酸-ピリジンにてアセチル化すれば, monoace-

tate (XII) が得られる. dil. MeOH より再結, mp. 123°, $[\alpha]_D^{EtOH} - 29.1^\circ$, $\lambda_{max} = 253.5m\mu$
(ϵ 3,650), $\nu_{max}^{KBr} = 3185, 1771, 1742, 1676, 1650, 1582, 1515, 908, 875cm^{-1}$

Found : C, 68.3 ; H, 6.7%

$C_{22}H_{26}O_6$ として C, 68.38 ; H, 6.78%

ketolactol(XI) を常法通りジアゾメタンのエーテル溶液にて処理すれば, aldehyde-ester
(XIII) が得られる. dil. MeOH より再結. mp. 106° $[\alpha]_D^{EtOH} - 18.0^\circ$, $\nu_{max}^{KBr} = 3125, 2752,$
1730, 1716, 1677, 1570, 1520, 915, 878 cm^{-1} .

Found : C, 70.4 ; H, 7.5%

$C_{21}H_{26}O_5$ として C, 70.37 ; H, 7.31%

9) Dihydrosciadin の dihydroketolactol (XV) ならびに ketoanhydride(XVI) への酸化

Dihydrosciadin (1.0g) をアルコール性カリ (10%, 15cc) にて 1 時間環流させ, sciadin
の鹼化に用いた方法と同様に処理して, 無晶形の酸性物質が得られる. さらにこれを前記
sciadinic acid の場合と同じ条件で, クロム酸ピリジン酸化すれば, 酸性部より dihydro-
ketolactol (XV, 0.64gr) が得られる. mp. 176°, $[\alpha]_D^{EtOH} + 29.7^\circ$, $\lambda_{max} = 254m\mu$ (ϵ 3,400),
 $\nu_{max}^{KBr} 3436, 3195, 1721, 1640, 1572, 1516, 872cm^{-1}$.

Found : C, 69.4 ; H, 7.5%

$C_{20}H_{26}O_5$ として C, 69.34 ; H, 7.57%

常法により得られるアセタート (XVII) は, dil. MeOH より再結. mp. 138°, $\nu_{max}^{Nujol} 3190,$
1775, 1645, 1570, 1516, 875 cm^{-1} .

Found : C, 68.1 ; H, 7.2%

$C_{22}H_{28}O_6$ として C, 68.02 ; H, 7.27%

ジアゾメタンで ketolactol (XV) を処理すれば, dihydroaldehyde-ester (XVIII) が得
られる. dil. MeOH より再結. mp. 105°, $[\alpha]_D^{EtOH} + 11.0$, $\nu_{max}^{KBr} = 3105, 2722, 1722, 1657,$
1578, 1517, 876 cm^{-1} .

Found : C, 69.7 ; H, 7.7%

$C_{21}H_{28}O_5$ として C, 69.97 ; H, 7.83%

上記のとおり, 反応混合物の酸性部より, Dihydroketolactol (XV) が得られるが, 中
性部 (0.32gr) を EtOH から再結すれば, dihydrosciadin, mp. 206° が得られる. その母
液を濃縮して析出する結晶 (35mg) を dil. acetone より再結した後, 減圧昇華させれば,
ketoanhydride (XVI) が得られる. mp. 199°, $[\alpha]_D - 16.3^\circ$, $\lambda_{max} = 254m\mu$ (ϵ 3,470),
 $\nu_{max}^{KBr} 3140, 1787, 1759, 1656, 1566, 1517, 874cm^{-1}$.

Found : C, 69.6 ; H, 7.0%

$C_{20}H_{24}O_5$ として C, 69.75 ; H, 7.02%

10) Dihydroketolactol (XV) より ketoanhydride (XVI) への酸化

Dihydroketolactol (0.57gr) を氷醋酸 (20cc) にとかし, これにクロム酸 (0.8gr) を水
(1.5cc), 醋酸 (10cc) にとかしたものを, 15°C にて加え, 5 時間攪拌を続ける. 反応終
了後 MeOH (3cc) を加えて, さらに 1 時間かきませ, 水にて希釈する. 析出した結晶
(0.31gr) は水洗後, dil. acetone より再結. ついで 減圧昇華させ混融により, ketoanhy-
dride (XVI) なることを確認した.

11) Ketoanhydride (XVI) の加水分解

Ketoanhydride (XVI, 0.1gr) を 0.2N-ethanolic KOH (10cc) と還流させ、加水分解した。2時間で1.6モルのKOHを消費し、3時間にて1.92モルを消費した。等量の水を加え、アルコールを減圧留去した後、希塩酸にて酸性となし、エーテルにて抽出した。エーテル液を水洗乾燥後、留去し、粘稠な油状酸を得た。無水醋酸(2cc)と2時間、煮沸し、水中に投じてふたたびエーテルにとり、重曹ついで水にて洗い、乾燥後エーテルをとばし、得られる油状物を dil. acetone にて再結した後、昇華させ ketoanhydride (5mg) を得て、混融により確認した。

12) Sciadinic acid (V) より Hydroxyketolactone (XXI) への酸化

Sciadinic acid (2.64gr) を 0.1N-NaHCO₃ (250cc) に、長時間かきまぜて溶解させる。完全にとけ終わってから、液温を 4°C にまで冷して、過マンガン酸カリ水溶液 (3.4%, 50 cc) を徐々に滴下する。加え終わってからさらに 3.5 時間攪拌を続け、最後に 10 分間湯浴上に加温する。析出した褐石は吸引ろ過し、熱水にて洗い、ろ液を酸性とする。析出物を吸ろ後、エタノール・ベンゼンより再結すれば hydroxyketolactone (XXI, 1.06gr) が得られる。mp. 262°, [α]_D+40.0°, λ_{\max} =253.5m μ (ϵ 3,400), $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ =3480, 3174, 1760, 1728, 1673, 1565, 1515, 875cm⁻¹。

Found : C, 67.0 ; H, 6.8%

C₂₀H₂₄O₆ として C, 66.65 ; H, 6.71%

無水醋酸一ピリジンによるアセチル化、クロム酸一ピリジンによる酸化、オキシ塩化磷一ピリジン及びチオニルクロリド一ピリジンによる脱水反応など、すべて常法通り試みたが、いずれも出発物質を回収した。

13) Hydroxyketolactone (XXI) のアセチル化

Hydroxyketolactone (0.5gr), 無水醋酸 (15cc), 醋酸ソーダ (1.5gr) の混合物を 2 時間、還流煮沸した後、大量の水の中へ注ぐ。析出した結晶を、アルコール再結すれば acetoxyketolactone (XXII, 0.21gr) が得られる。mp. 272°, [α]_D+0.9°, λ_{\max} =253m μ (ϵ 3, 500), $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ =3178, 1759, 1746, 1666, 1570, 1519, 877cm⁻¹。

Found : C, 65.6 ; H, 6.5%

C₂₂H₂₆O₇ として C, 65.66 ; H, 6.51%

14) Hydroxyketolactone (XXI) より dilactone (XXIII) への酸化

a) Hydroxyketolactone (0.5gr) を氷醋酸 (85cc) にとかし、この溶液中へクロム酸 (0.55gr), 水 (2cc), 醋酸 (8cc) の混合液を、かきまぜながら、液温を 18°C に保って滴下し、さらに 3.5 時間反応を続行した。終了後、メタノールを加えてさらに 1 時間攪拌を続けた。溶媒を減圧留去した後、水を加え、クロロホルムにて抽出した。有機層はアルカリ、ついで水にて洗い、乾燥後、溶媒を留去してアルコール再結すれば dilactone (0.19gr) が得られる。mp. 278°, [α]_D+69.8°, $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ =1772-8, 1737cm⁻¹。

Found : C, 65.6 ; H, 6.9%

C₁₆H₂₀O₅ として C, 65.74 ; H, 6.90%

b) Hydroxyketolactone (0.5gr) をクロロホルム (60cc) にとかし、-13°C にてオゾンで飽和させる。これに水 (5cc) を加えて、30分間還流煮沸し、オゾンドを分解する。クロロホルム層は冷後アルカリ、水にて洗い乾燥後、溶媒を留去し、残渣をアルコールより反覆

結晶し, dilactone (15mg) を得て, 混融により確認した.

15) Sciadinic acid (V) より dilactone (XXIII) への直接酸化

Sciadinic acid (2.07gr) を重曹 (1.8gr) を含む水 (100cc) にとかし, この溶液へ過マンガン酸カリ水溶液 (5%, 106cc) を攪拌しつつ滴下する. この間反応温度が 40° を越さぬよう, 滴下の速度を調整する. 加え終ってからさらに 5 時間, 攪拌を続け, 最後に 10 分間, 湯浴上に加温し, 熱時吸沝する. 吸沝板上の褐色は熱水にて洗い, 沝液は合して析出物をアルコールより再結晶. mp. 278° 混融により dilactone (XXIII) であることを確認した. 収量 0.18gr.

16) Ketolactol (XI) の四酸化オスミウム酸化

Ketolactol (73mg) のエーテル溶液に四酸化オスミウム (57mg) のエーテル溶液を加え暗所に 1 週間放置した後, マンニット (1.2gr) を含む苛性カリ水溶液 (1%, 10cc) とクロロホルムを加えて 6 時間攪拌した. クロロホルム層を分け取り, 水溶液層を酸性として析出物をアルコール・ベンゼンより再結晶した後, 昇華精製した. 収量 60mg, mp. 262°, 混融ならびに IR スペクトルにより hydroxyketolactone (XXI) であることを確認した.

17) Sciadin のセレン脱水素

Sciadin (8.0gr) をすでに記した処法により, LiAlH_4 で還元し, ゼラチン様 triol となし, これを氷醋酸 (100cc) 中, アダムス白金 (125mg) を用いて接触還元した. 還元成績体 (7.0gr) はピリジン (50cc) にとかし, この溶液をクロム酸 (10.0gr)―ピリジン (50cc) 中へ加え, 先に述べたクロム酸々化と同じように処理した. かくして得られた中性の油状物 (6.1gr) のアルコール・ベンゼン混液 (120cc, 1:1) を亜鉛アマルガム (50gr), 濃塩酸 (60cc) と 3 時間還流煮沸した. しかる後さらに濃塩酸 (60cc) を加えて, 一夜放置したのち, 大量の水を加へて, エーテル抽出した. エーテル液は炭酸ソーダ, 次いで水にて洗い, 乾燥した後, エーテルを留去し, 無色の油状物 (5.4gr) を得た. このものにセレン (6.0gr) を加え, 6 時間を要して徐々に 320° まで上げ, この温度に 20 時間保った. 成績体は石油エーテルにとり, アルカリついで水にて洗い, 乾燥後溶媒をとばした. 得られた油状物はふたたび石油エーテルにとかし, アルミナのカラムにかけ, 石油エーテルにて溶出した. 溶出物より得られるピクラー (17mg) の mp. 129.5~132°. 1, 2, 5-trimethylnaphthalene の標品 (mp. 130~132.5°) との混融は, 融点の降下を示さなかった. またピクラーをふたたびアルミナカラムをとおして, 再生された油状物の U. V. スペクトル (λ_{\max} =231, 287, 323m μ) は 1, 2, 5-trimethylnaphthalene のそれに一致した.

17) Sciadin より anhydrosciadin (XXXIII) の生成

Sciadin (1.5gr) をベンゼン (300cc) にとかし, これを 4°c に保ちつつ, 塩酸ガスを 2 時間吹込む. ついで 24 時間冷所に放置した後, 水洗, 乾燥し, 溶媒を留去する. 成績体はアルコール・ベンゼンより再結晶し, anhydrosciadin (XXXIII, 0.11gr) を得る. mp. 260°, $[\alpha]_D -33.3^\circ$, λ_{\max} =250, 257, 279, 288m μ (ϵ 13,200; 11,750; 3,850;4,000), $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ 1759, 1605, 1575, 1540cm $^{-1}$.

Found : C, 77.5 ; H, 7.0%

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_3$ として C, 77.39 ; H, 7.14%

18) Anhydrosciadin (XXXIII) より norphenol (XXXIV) へのオゾン酸化

Anhydrosciadin (0.1gr) のクロロホルム (20cc) 溶液を, -13°c にてオゾンで飽和さ

せる。水 (5cc) を加えて、還流煮沸してオゾニドを分解し、クロロホルム層は炭酸ソーダ、水にて洗い、乾燥後濃縮する。濃縮液はアルミナの短いカラムをとおり、溶出物をアルコール・ベンゼンより再結晶し、norphenol (28mg) を得る。

mp. 235°, $\lambda_{\max}^{\text{Neutral}} = 268, 332\text{m}\mu$ (ϵ 13,000; 4,000), $\lambda_{\max}^{\text{alkaline}} = 231, 278, 400\text{m}\mu$ (ϵ 15,100; 7,500; 7,800), $\nu_{\max}^{\text{KBr}} 1758, 1674, 1612, 1572, 1500\text{cm}^{-1}$.

Found : C, 72.6 ; H, 7.0%

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4$ として C, 72.59 ; H, 7.05%

本物質はアルカリにて黄色、 FeCl_3 にて紫色を呈し、2,4-dinitrophenylhydrazine にて橙色の沈澱を生ずる。

19) Anhydrosciadin (XXXIII) の bisanhydrosciadic acid (XXXV) への鹼化

Anhydroseiadin (0.27gr), 苛性カリ (0.3gr), デエチレングリコール (5cc) の混合物を、浴温 240°C にて 2 時間還流煮沸させる。終つて溶液を水中に投じ、石油エーテルにて数回洗い、水層を酸性となしエーテルに振りとる。エーテル液は水洗乾燥後、溶媒を留去し、成績体を dil. MeOH より再結すると、bisanhydrosciadic acid (XXXV, 0.21gr) が得られる。mp. 198°, $[\alpha]_{\text{D}} -78.8^\circ$, $\lambda_{\max} = 256, 260$ (sh), 278 (sh), 288m μ (ϵ 15,200; 14,400; 4,000; 3,200), $\nu_{\max}^{\text{Nujol}} = 1694\text{cm}^{-1}$.

Found : C, 77.1 ; H, 7.2%

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2$ として C, 77.39 ; H, 7.14%

Bisanhydrosciadic acid を常法どおりジアゾメタンのエーテル溶液にて処理して得られるメチルエステルは dil. MeOH より再結。mp. 128°, $[\alpha]_{\text{D}} -78.8^\circ$, $\lambda_{\max} = 256, 261$ (sh), 277 (sh), 288m μ (ϵ 15,000; 14,500; 4,000; 3,200), $\nu_{\max}^{\text{Nujol}} = 1730, 827\text{cm}^{-1}$.

Found : C, 77.4 ; H, 7.6%

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_3$ として G, 77.65 ; H, 7.46%

第二章 Methyl sciadopate の構造

§ 1. 総論

Methyl sciadopate の単離法についてはすでに述べたとおりであるが、その分子量はマスペクトルにより決定せられた。すなわちその強いピーク (332m/e) はその分子量が 350 であることを示している。元素分析の結果はその分子式が $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_4$ なる組成を有することを示す。

その IR スペクトルはつぎのような原子団の存在を示唆している。すなわち少なくとも 1 ケの OH 基 (3344 cm^{-1}), エステル (1733 cm^{-1}), ヴィニリデン基 (1641, 896 cm^{-1}), それに恐らくは三置換二重結合 (816 cm^{-1}) の存在などが考えられる。これら原子団の存在はつぎのようにして、証明せられた。

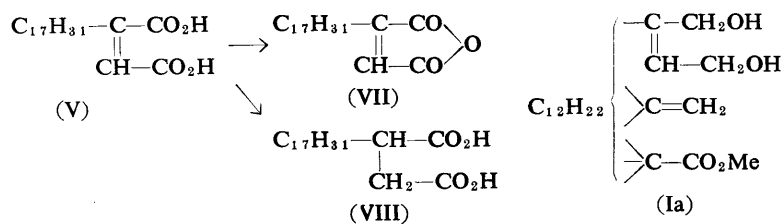
Methyl sciadopate は 10% アルコール性カリと 2 時間加熱しても、ほとんど安定であるが、10% デエチレングリコール性カリと 2 時間加熱還流させれば、鹼化せられ油状の酸 (II) が得られる。この酸にジアゾメタンのエーテル溶液を加えると激しい窒素ガスの発生が見られ、出発物質である methyl sciadopate (I) にかえる。(I) の加水分解が困難であることは、このエステル基が 4 級炭素に結合し、しかもアキシアルに配位していることを

物語るものである。

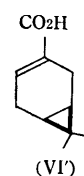
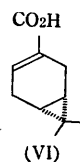
Methyl sciadobate (I) を無水醋酸・ピリジンでアセチル化すれば、油状の **diacetate**, $C_{25}H_{38}O_6$ (III) が得られ、このものの IR スペクトルではも早や OH バンドが消失している。**Methyl sciadopate** が 2 ケの OH 基を有していることは、**Zerewitinoff** 法による活性水素の定量値、2.03 モルによっても支持されている。すなわち **methyl sciadopate**, $C_{21}H_{34}O_4$ (I) の 4 ケの酸素原子のうち、2 ケはエステルとして存し、他の 2 ケは容易にアセチル化し得るような、1 級または 2 級のアルコール基として存在する。

Methyl sciadopate (I) の UV スペクトルは $220m\mu$ 以上に顕著な吸収の存しないことを示すが、テトラニトロメタンで鮮黄色を呈し、二重結合の存在を物語る。(I) を醋酸エチル中アダムス白金を用いて、接触還元すれば、2 モルの水素を吸収し、油状の **tetrahydro-compound** $C_{21}H_{38}O_4$ (IV) が得られる。又モノ過フタル酸による定量によっても、2 ケの二重結合の存在が証明せられた。そのうちの 1 ケがヴィニリデン基として存在することは、**methyl sciadopate** のオゾン酸化により、フォルムアルデヒドの得られることから確認せられた。

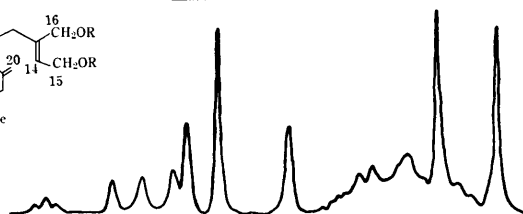
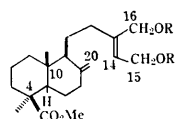
Methyl sciadopate (I) を **Jones** 試薬³⁶⁾ にて酸化すれば、二塩基性酸 $C_{21}H_{30}O_6$ (V) が得られる。二塩基性酸なることは滴定により確認せられたが、その IR スペクトルは (I) に存在した OH 基の消失したことを示しており、 $3000cm^{-1}$ 附近と $1690cm^{-1}$ 附近とにカルボキシル基特有の吸収帯が認められる。**Methyl sciadopate (I)** が 2 個のアルコールであり、その酸化により炭素同数の二塩基性酸 (V) が得られ、しかもこの (V) が本来 (I) に存在したエステル基と 2 ケのカルボキシル基を除き酸素官能基を全く有しないことは、(I) に存在した 2 ケのアルコール基が、いずれも一級アルコールであり、これらがそのまま酸化されて、二塩基性酸となったことを物語るものである。この酸の UV スペクトル、 $\lambda_{max}=225.5m\mu$ (ϵ 7.700) は特徴ある吸収である。もともと存在した二重結合と、新生したカルボキシルの共役に基づく吸収であることは当然であるが、**chaminic acid (VI)** 並びにその異性体³⁷⁾などにみられるとおり、三置換二重結合にカルボキシル基が共役する場合の吸収極大の位置は $215m\mu$ 付近であり、(V) の $\lambda_{max}=225.5m\mu$ に比し、かなり低波長域に存在する。一般に三置換二重結合自身による吸収極大は $205m\mu$ 付近であるから、(VI) にみられるごとく、カルボキシル基との共役は、僅か $10m\mu$ 程度のシフトを結果するに過ぎない。このことは (V) において、さらに 1 ケのカルボキシルがこの共役系に加わった型、マレイン酸型 (V) の存在を考慮し得る。このことはさらに次の事実により証明せられた。すなわち二塩基性酸 (V) を無水醋酸と 30 分間加熱すれば、定量的に中性物質が得られ、その IR スペクトル ($1852, 1790cm^{-1}$) は典型的な無水マレイン酸型 (VII) なることを支持している³⁸⁾。また二塩基性酸から、極めて容易に酸無水物の得られることは、恐らく **methyl sciadopate (I)** の 2 ケのヒドロキシメチル基が、シスの関係にあることを示唆するものであろう。なおその両端に電気的に陰性な原子団を配した二重結合は、しばしば容易に、亜鉛一醋酸により還元されるが、二塩基性酸 (V) も還元せられて油状酸 (VII) となる。このものの IR スペクトルのカルボキシルバンド ($1712cm^{-1}$) は (V) のそれ ($1690cm^{-1}$) と異なり、共役系の消失を示しているが、UV スペクトルも $215m\mu$ 以上に顕著な吸収は認められず、共役系が完全に消失したことを支持している。以上の事実から **methyl sciadopate** の部分構造 (Ia) が推定せられる。



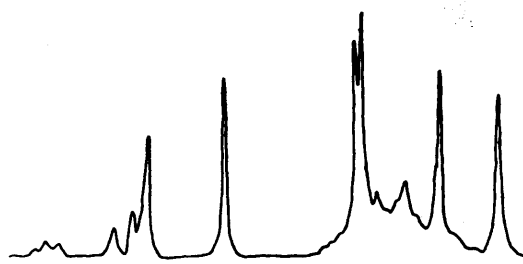
部分構造 (Ia) 式は methyl sciadopare (I) とその Diacetate (II) の NMR スペクトルによく一致する。



NMR スペクトル



Methyl sciadopare
(I)
R=H



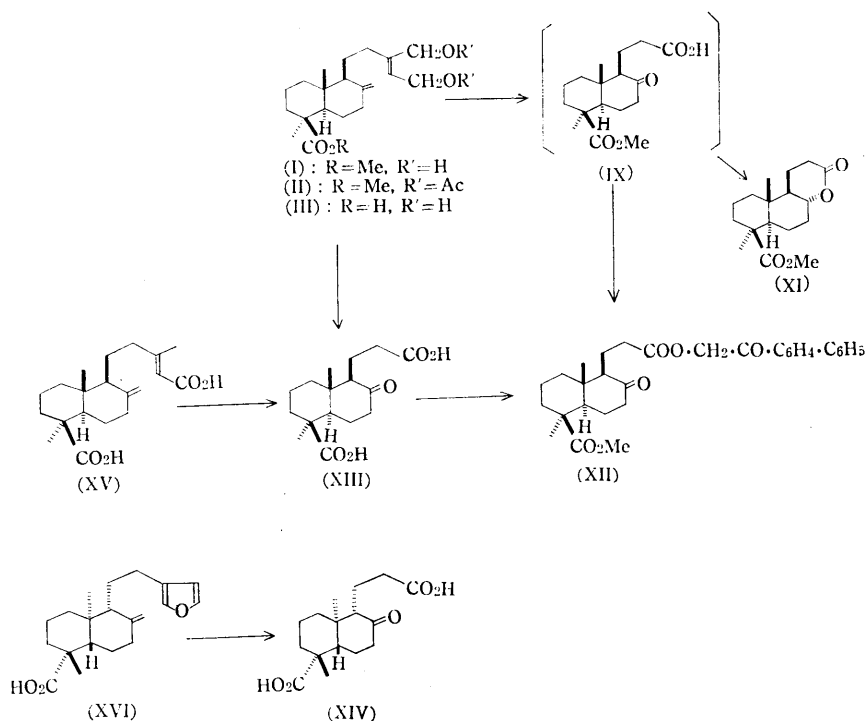
Diacetate
(II)
R=Ac

4 5 6 7 8 9 10 τ

以上を表にまとめれば次のとおりである。

	C ₁₀ -CH ₃	C ₄ -CH ₃	-O-CO-CH ₃	-CO-OCH ₃	2-OH	C ₁₆ -H ₂	C ₁₅ -H ₂	C ₂₀ -H ₂	C ₁₄ -H
(I)	9.52 (s)	8.83 (s)	—	6.42 (s)	7.08 (s)	6.00 (s)	5.93 (d) J=6.0	5.50 (s) 5.16 (s)	4.40 (t) J=6.0
(II)	9.50 (s)	8.83 (s)	7.92 (s) 7.94 (s)	6.44 (s)	—	5.54 (s)	5.49 (d) J=7.0	5.54 (s) 5.18 (s)	4.46 (t) J=7.0

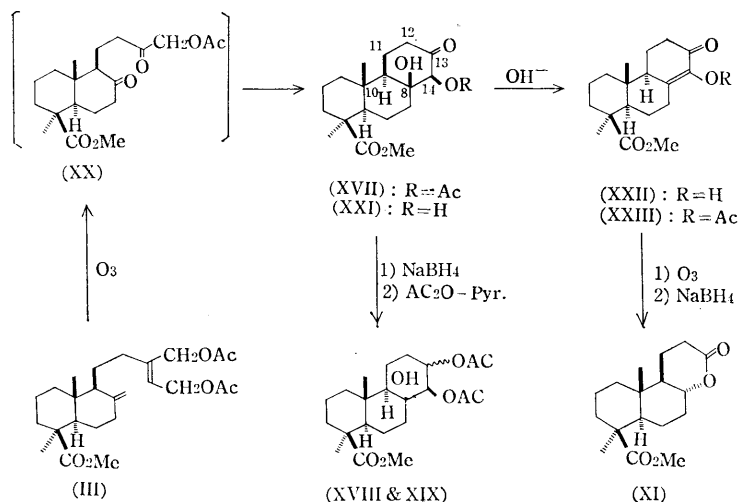
このデータのうち、C₁₀-メチルに帰属された 9.52, 9.50 τ は従来にみられた C₁₀-メチルのデータに比しやや高磁場に過ぎるようであるが、宮坂は多くのゲテルペノイドについ



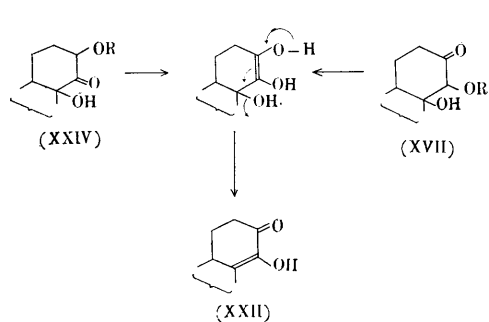
以上をさらに確認すべく **diacetate (III)** のオゾン酸化を行なった。(III) をオゾン化した後、オゾニドを亜鉛・醋酸にて還元分解すれば、**ketodiolmonoacetate (XVII)** が得られる。その IR スペクトルは $\text{OH}(3515, 3400\text{cm}^{-1})$, $-\text{OAC}(1757\text{cm}^{-1})$, エステル(1736), 6員環ケトン(1716 cm^{-1}) の存在を示す。また UV スペクトル, $\lambda_{\text{max}}=281\text{m}\mu$ (ϵ 45) はケトン基の存在を支持する。また (XVII) は無水醋酸・ピリジンにてアセチル化せられず、クロム酸・ピリジンにも安定であるので、存在する OH 基は三級アルコールと考えられる。(XVII) を NaBH_4 で還元した後、アセチル化すれば、二種の **trioldiacetate (XVIII, XIX)**, $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_7$ が得られるが、これはケトン基の還元の際に生じた二種のエピマーに由来することは明らかであるが、おのおのの立体配位を決定するには至らなかった。以上により **ketodiolmonoacetate (XVII)** の三環性なることが明らかである。(XVII) の生成した経緯を考慮すれば、新たに生じた第三の環は、(III) のオゾン酸化で予測せられる生成物、**diketone (XX)** のアルドール縮合により生じたものと推測せられる。

一方 **ketodiolmonoacetate (XVII)** を $0.1\text{NKOH}\cdot\text{MeOH}$ に加水分解すれば、二種の成績体得られる。その一つは単にアセチル基が加水分解せられただけの **ketodiol (XXI)**, $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_5$ であり、このものは、無水醋酸・ピリジンによるアセチル化でもとの (XVII) にかえすことができる。他の一つは **ketodiol (XXI)** がさらに脱水せられた型のもので、**diosphenol (XXII)**, $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4$ である。アルカリ可溶であり、塩化第二鉄にて紫色を呈する。その IR スペクトル ($3435, 3340, 1660, 1643\text{cm}^{-1}$)、および、UV スペクトル ($\lambda_{\text{max}}^{\text{Neutral}}=278\text{m}\mu$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{Alkaline}}=335\text{m}\mu$) はジオスフェノール、 $\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}=\text{C}-\text{CO}- \\ | \quad | \\ \text{C} \quad \text{OH} \end{array}$ の存在を示唆する。また (XXII) をアセチル化して得られる **diosphenolacetate (XXIII)**, $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_5$ の IR ス

ペクトル ($1770, 1690, 1638\text{cm}^{-1}$), および UV スペクトル ($\lambda_{\text{max}}=246\text{m}\mu$) もよく文献値に一致する⁴⁰⁾. また **diosphenol** のオゾン酸化によって得られる油状物を NaBH_4 で還元すれば, 先に得られた **lactonic ester** (XI) が得られる. 以上のことは **diosphenol** の構造 (XXII) 式を証明するものである.



ketodiols のアルカリ処理による **diosphenol** (XXII) の生成は二つのルートが可能であり, 下に示すとおり一方は (XXIV) 型, 他方は (XVII) 型である. このうち前者はステロイド領域において報告がみられるが⁴¹⁾, 後者にみられるような型の反応はいまだ例がないようである. 問題の **ketodiols monoacetate** がそのいずれに当るかは, 次に述べるようにして推定せられた.

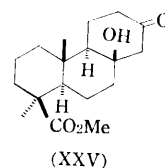


ketodiols monoacetate (XVII) はフェーリング溶液を還元するので, α -ケトール型, すなわち (XXIV) 型であるかのように思われるが, これは次のような事実により否定せられる. すなわち **ketodiols monoacetate** は, 過沃素酸, 四醋酸鉛に安定であり, 定量的に出発物質を回収するので, α -ketol の存在は否定せられる. また (XXIV) 型のごとく, 三級 OH がケトン基に隣接するならば, 常法により容易に脱水せられるはずであるが, 無水醋酸との還流煮沸, 或いはオキシ塩化磷・ピリジンによる処理, いずれに対しても安定であり, この場合も, 極めて好収量にて, 出発物質を回収した. さらに C 環形成からみれば **diketone** の分子内縮合によって (XXIV) 型の生成を期待することができない. すなわち **diketone** は一般に, 縮合により β -ketol を与えるものであり, α ketol とはならない. ここに見られる場合も, この一般則にしたがっているものであり, したがって **ketodiols monoacetate** は (XVII) 式により表わされるべきである.

ketodiols monoacetate (XVII) の B/C 環結合がトランスであり, したがって C₉-位の三

級 OH が β 配位をとることは, diketone (XX) から (XVII) への縮合の機構を考慮すれば当然推定されることである. このことは (XVII) の ORD 曲線が強い (+) のコットン効果を示し, Ourisson らの得た ketol (XXV) のそれに類似することにより支持せられた. すなわち (XVII), $[\alpha]_{307} + 1255^{\circ}$; (XXV), $[\alpha]_{307.5} + 1394^{\circ 22}$.

尚 ketodiolmonoacetate (XVII) の C_{14} -OAc の配位は (XVII) の IR スペクトルにより決定せられた. すなわち nujol 中での (XVII) の OH 領域には枝分かれ ($3515, 3400\text{cm}^{-1}$) がみられるが, 四塩化炭素のうすい溶液中ではただ 1 本のバンド (3584cm^{-1}) がみられる. これは多くの例にみられるように弱い水素結合の存在を物語るものであり⁴²⁾, $-\text{O}-\text{H}\cdots\overset{\text{O}}{\parallel}\text{Ac}$ に帰属させられねばならない. このような水素結合の存在は C_{14} -OAc が C_8 -OH と同じく β 配位をとるべきことを支持するものである.



§2. 実験の部

融点はマイクロ法 (柳本製) にて測定した. IR および UV スペクトルはとくに記さない限り nujol mull, およびアルコール溶液を用いて測定した. 旋光度もとくに記したものの他は. クロロホルム溶液を用いた. NMR スペクトルは重クロロホルム中, テトラメチルシランを内部標準とし, 60MC にて測定した (日本電子, JNM C60). ORD はデオキサン中, Rudolf high Precision photoelectric spectropolarimeter を用いた.

1) Methyl sciadopate (I) の性質

その単離法については, すでに分離の項において詳述した. mp. 112° (キャピラリー中では mp. 108.5°C), $[\alpha]_{\text{D}} - 0.7$, $\nu_{\text{max}} = 3344, 1733, 1641, 896, 816\text{cm}^{-1}$. テトラニトロメタンにて鮮黄色を呈する. UV スペクトルは $220\text{m}\mu$ 以上に顕著な吸収を示さない.

Found : C, 72.0 ; H, 9.8 %
 $C_{21}H_{34}O_4$ として C, 71.96 ; H, 9.78 %

マスペクトルによる分子量測定値は 350. Zerewitinoff 法による活性水素の定量値 2.03モル.

Methyl sciadopate (I, 0.5g) を常法どおり, 無水醋酸・ピリジンにてアセチル化すれば油状物 (0.51gr) を得る. 蒸留すれば diacetate (III) が得られる. bp. $160\sim 185^{\circ}$ (bath temp)/ 10^{-3}mmHg . $\nu_{\text{max}} = 1758, 1731, 1655, 893\text{cm}^{-1}$.

Found ; C, 69.0 ; H, 8.8 %
 $C_{25}H_{38}O_6$ として C, 69.09 ; H, 8.81 %

2) Methyl sciadopate の加水分解

Methyl sciadopate (206mg) をジエチレングリコール (2cc), 苛性カリ (210mg) と 2 時間還流煮沸する. 終って水 (15cc) を加え, 石油エーテル, ついでエーテルにて洗い, 水層を塩酸性となし, エーテルにとった. 水洗, 乾燥後溶媒を留法すれば, 重曹可溶の油状酸 (II, 190mg) が得られる. $\nu_{\text{max}} = 3350, 1703, 1641, 892\text{cm}^{-1}$. この酸はこれ以上精製することなく, 次の反応に使用した.

この酸 (52mg) をジアゾメタンにて, 常法どおり処理し, 得られる成績体はアルミナカラムを通した後, isopropyl ether より再結晶し, methyl sciadopate (I, 35mg) を得た.

混融により確認。

3) Methyl sciadopate の接触還元

Methyl sciadopate (203mg) を醋酸エチルにとかし、アダムス白金 (20mg) を用いて、接触還元を行なった。反応は水素 2.23 モルを吸収して、ストップし、溶媒を減圧留去した後、エーテルにとり、重曹水、ついで水にて洗い、乾燥した後、アルミナのカラムを通した。エーテルにて溶出せられた留分 (110mg) を蒸留した。bp. 170~180° (bath temp)/10⁻³mmHg. $\nu_{\max}=3362, 1728\text{cm}^{-1}$. テトラニトロメタンで呈色しない。

Found : C, 71.2 ; H, 10.8 %

C₂₁H_{3.8}O₄ として C, 71.14 ; H, 10.80 %

4) Methyl sciadodate より二塩基性酸 (V) への酸化

Methyl sciadopate (1.0gr) のアセトン溶液 (90cc) に、Jones 試薬³⁶⁾ (6.0cc) をかきまぜながら加える。加え終ってからさらに 1 時間、時々かきまぜながら、室温にて反応を完結させる。ついで反応混液を水 (300cc) 中へ投じ、アセトンを減圧留去する。析出した結晶 (922mg) を吸沏、水洗、乾燥した後、シリカゲル (30g) を通す。エーテル・石油エーテル (1:1) にて溶出させると mp. 201° の結晶 (516mg) を得る。エーテル・石油エーテルより再結。mp. 210°, $[\alpha]_D^{20} + 21.7$, $\lambda_{\max}=225.5\text{m}\mu$ (ϵ 7,700), $\nu_{\max}1728, 1690, 1655, 1640, 896, 816\text{cm}^{-1}$. 二塩基性酸としての分子量 (滴定法) 386. C₂₁H_{3.0}O₆ は 387.

Found : C, 66.8 ; H, 8.05 %

C₂₁H_{3.0}O₆ として C, 66.64 ; H, 7.99 %

5) 二塩基性酸 (V) より anhydride (VII)

二塩基性酸 (V, 105mg) を無水醋酸 (1.0cc) と 30 分間煮沸した後、水中へ投じ、エーテルにて抽出し、エーテル液は重曹水、ついで水にて洗い、溶媒を留去する。得られた粘稠な油状物 (93mg) を蒸留し、bp. 195~210° (bath temp)/10⁻³mmHg なる留分 (60mg) を得た。淡黄色油。 $\nu_{\max}1852, 1790, 1730, 1640, 890\text{cm}^{-1}$

6) 二塩基性酸 (V) より油状酸 (VIII)

二塩基性酸 (V, 103mg) の醋酸溶液 (7.0cc) 中へかきまぜながら、亜鉛末 (1.2gr) を除々に加え、湯浴上にてさらに 2 時間、かきまぜながら反応を続ける。過剰の亜鉛を吸濾し、醋酸を減圧留去した後、水 (20cc) を加え酸性として、エーテル抽出した。エーテル液は水洗後、溶媒をとばし、無色の油状酸 (87mg) を得て、シリカゲル (3.0gr) のカラムを通した。主なるフラクション (VIII, 58mg) が得られた。その UV スペクトルは 215 m μ 以上に顕著な吸収を認めず。 $\nu_{\max}1728, 1710, 1643, 895\text{cm}^{-1}$.

7) Methyl sciadopate のオゾン酸化

a) Methyl sciadopate (152mg) をメチレンクロリド (20cc) にとかし、-70°C にてオゾンを飽和させた。溶媒は加熱することなく、減圧留去し、残渣を水蒸気蒸留した。留出液の pH を大体 7.0 に調整し、ヂメドン (180mg) を加えて一夜放置した後、析出物をメタノール再結した。mp. 190°. 標品との混融により formaldehyde-dimedone compound であることを確認した。収量 62mg.

b) Methyl sciadopate (1.2gr) をクロロホルム (40cc) にとかし、-70°C にて、オゾンを飽和させた後、水 (5cc) を加え、20 分間環流煮沸した。クロロホルム液は重曹可溶部と

不溶部に分け、可溶部は酸性となし、エーテルにとり、水洗乾燥後、エーテルをとばして油状の酸 (IX, 108mg) を得た。この酸をジアメタンにてメチル化して得られる油状物質はアルミナの短いカラムを通した。溶出物の $\nu_{\max}=1732, 1706\text{cm}^{-1}$ 。このエステル (86 mg) より常法どおり 2,4 dinitrophenylhydrazone を得て、dil. MeOH より再結晶した。mp. 85°.

Found : C, 56.9 ; H, 6.3 ; N, 10.9%

$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_8$ として C, 57.13 ; H, 6.39 ; N, 11.11%

クロロホルム層から得られる中性油 (950mg) はメタノール性カリ (0.1N, 18cc) と 1 時間、還流煮沸した後、水 (20cc) を加え、溶媒を減圧留去して、エーテルにて洗い、水層を酸性とした。析出物はエーテルにとり水洗乾燥後溶媒を留去して酸性部 (702mg) を得た。

この油状酸の一部 (300mg) をメタノール (20cc) にとかし、1N-NaOH (4cc) を加え、さらに NaBH_4 (205mg) を加えて、24時間室温に放置した。水 (20cc) を加えた後、溶媒を減圧留去し、酸性となしてエーテル抽出した。エーテル液は炭酸ソーダ、水にて洗い乾かした後、エーテルをとばした。得られた中性の油状物 (147mg) はアルミナクロマトに付した。溶出部をイソプロピルエーテルより再結晶。mp. 131°, $[\alpha]_{\text{D}}+29.9$, $\nu_{\max}=1727\text{cm}^{-1}$ 。

Found : C, 69.2 ; H, 8.8 %

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_4$ として C, 69.36 ; H, 8.90%

上記油状酸の他の一部 (402mg) のメタノール溶液に、炭酸ソーダ (59mg), p-phenyl phenacyl bromide (375mg) を加えて、90分間還流させた。メタノール液を濃縮して析出する物質を、エーテル・石油エーテルより再結して phenyl phenacyl ester (XII, 114mg) を得た。mp. 140°。標品との混融、並びに IR の比較により、(XII) なることを確認した。

8) Methyl sciadopate より C_{16} -Ketoacid (XIII)

Methyl sciadopate (1.0gr) をすでに記した方法により、ジエチレングリコール中 KOH によって、加水分解し、油状酸 (II, 0.96gr) を得た。この酸は精製することなく、メチレンクロリドに溶かし、 -70°C にてオゾン化した。得られる反応混合物に苛性カリ水溶液 (10%, 10cc), ついで過酸化水素水 (30%, 10cc) を除々に加えて。室温にて 24 時間攪拌を続けた。得られた酸性物質 (780mg) はシリカゲル (25gr) のクロマトにかけた。エーテル・石油エーテル (1:2) で溶離させ、成績体 (224mg) を得て、エーテル・石油エーテルついでイソプロピルエーテルより再結晶した。得られた C_{16} -ketoacid (XIII), mp. 190°, $[\alpha]_{\text{D}}-20^\circ$, $[\alpha]_{307}-2012^\circ$ 。

Found : C, 64.7 ; H, 8.25%

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_5$ として C, 64.84 ; H, 8.16%

このものと Ourisson らが agathic acid (XV) より得た C_{16} -ketoacid (XIII) との同定は、混融並びに IR スペクトルの比較により行なわれ、確認せられた。

C_{16} -ketoacid (XIII) よりその phenyl phenacyl ester (XII) の製造は Ourisson の処法²²⁾によつた。得られたエステルの mp. 140°, $[\alpha]_{\text{D}}0^\circ$ 。Agathic acid よりの標品との混融、IR の比較により同定した。

Found : C, 73.6 ; H, 7.3 %

$\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{O}_6$ として C, 73.73 ; H, 7.19%

9) Diacetyl mythyl sciadopate (III) のオゾン酸化

Diacetate (III, 540mg) のメチレンクロリド溶液 (30cc) を, -70°C にてオゾン飽和させた後, この混液に, 醋酸 (15cc), 亜鉛末 (6gr) を加えて, 3時間かきまぜる. 過剰の亜鉛を濾去し, メチレンクロリドをとばして, 水 (120cc) を加える. エーテル抽出して得られる中性部 (460mg) をシリカゲル (15gr) のクロマトにかける. エーテル・石油エーテル (1:1) による溶離部 (352mg) をエーテル・石油エーテルまたはイソプロピルエーテルより再結すれば, ketodiol monoacetate (XVII) が得られる. mp. 201° , $[\alpha]_{\text{D}}+54.3$, $[\alpha]_{307}+1255$, $\lambda_{\text{max}}280\text{m}\mu$ ($\epsilon 45$), $\nu_{\text{max}}=3515, 3400, 1757, 1736, 1716\text{cm}^{-1}$.

Found : C, 65.7 ; H, 8.2 %

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_6$ として C, 65.55 ; H, 8.25%

IRスペクトルによる水素結合の測定は 2mm巾のセルを用い, 四塩化炭素中, 2.8×10^{-3} モル濃度にて測定せられた. $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}=3584, 1763, 1741, 1730\text{cm}^{-1}$.

10) Ketodiol monoacetate (XVII) の NaBH_4 還元

Ketodiol monoacetate (196mg) をメタノール (20cc) にとかし, これに 1N-NaOH (5cc) と, NaBH_4 (120mg) を加え, 室温に 24時間放置した後, 塩酸々性となし, 水を加えてメタノールを減圧留去する. エーテル抽出して得られる中性部 (192mg) を無水醋酸・ピリジンにて常法どおりアセチル化して得られる成績体 (200mg) をシリカゲル (8g) のクロマトにかけ, エーテル・石油エーテル (1:2) にて溶離し, 二つのフラクションを得た. 初めに溶離する部分 (48mg) は, イソプロピルエーテルにて再結した後, 昇華精製した. ketotrioldiacetate (XVIII, XIX) の一つである. mp. 248° , $[\alpha]_{\text{D}}+36.0^{\circ}$, $\nu_{\text{max}}=3455, 1742, 1717\text{cm}^{-1}$.

Found : C, 64.3 ; H, 8.4 %

$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_7$ として C, 64.37 ; H, 8.35%

第2のフラクション (120mg) はエーテル・石油エーテルより再結. 恐らくは両異性体 (XVIII, XIX) の混合物である. mp. $98 \sim 105^{\circ}$, $\nu_{\text{max}}=3295, 1749, 1725\text{cm}^{-1}$.

Found : C, 64.5 ; H, 8.5 %

$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_7$ として C, 64.37 ; H, 8.35%

11) Ketodiolmonoacetate (XVII) の加水分解

Ketodiolmonoacetate (604mg) を KOH (200mg) を含むメタノール (25cc) 中にて 30分間還流煮沸させる. 酸性とした後, 水 (30cc) を加え, メタノールを減圧留去し, エーテル抽出して成績体 (590mg) を得た. シリカゲル (30gr) のクロマトにかけ, エーテル・石油エーテル (1:2) にて溶離させ二つのフラクションを得た. 最初に溶出する部分 (305mg) は石油エーテルより再結し, diosphenol (XXII) を得た. mp. 137° , $[\alpha]_{\text{D}}+11.5^{\circ}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{Neutral}}=278\text{m}\mu$ ($\epsilon 12, 100$), $\lambda_{\text{max}}^{0.1\text{N-KOH-EtOH}}=335\text{m}\mu$ ($\epsilon 6, 500$), $\nu_{\text{max}}=3435, 3340, 1727, 1670, 1660, 1643, 1632\text{cm}^{-1}$.

Found : C, 70.4 ; H, 8.6 %

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4$ として C, 70.56 ; H, 8.55%

Diosphenol acetate (XXIII) は (XXII) を無水醋酸・ピリジンにて常法どおり処理して得られた. イソプロピルエーテルより再結. mp. 160° , $[\alpha]_{\text{D}}+60.8^{\circ}$, $\lambda_{\text{max}}=246\text{m}\mu$ (ϵ

12,800), $\nu_{\max}=1770, 1732, 1690, 1638\text{cm}^{-1}$.

Found : C, 69.3 ; H, 8.2 %

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_5$ として C, 68.94 ; H, 8.10%

クロマトで溶離した第2のフラクション (125mg) はエーテル・石油エーテルより再結晶し, ketodiol (XXI) を得た. mp. 180° , $\nu_{\max}=3495, 3410, 1722\text{cm}^{-1}$. フェーリング溶液を還元する.

Found C, 66.8 ; H, 8.8 %

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_5$ として C, 66.64 ; H, 8.70%

Ketodiol (XXI) の常法によるアセチル化では, ketodiolmonoacetate (XVII) が得られ, 混融並びに IR の比較により同定した.

12) Diosphenol (XXII) のオゾン酸化

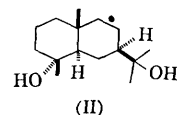
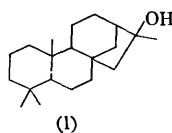
Diosphenol (280mg) をメチレンクロリド (30cc) にとかし, 常法どおり, -70°C にてオゾン化し, 反応混液に 10% NaOH (4cc), 30% 過酸化水素水 (3.5cc) を冷却しながら, 除々に加えた後, 室温にて 20時間かきまぜた. エーテル抽出物から酸性部 (255mg) が得られ, そのメタノール溶液 (15cc) に 1N NaOH (4cc) と NaBH_4 (140mg) を加える. 24時間放置した後, 酸性とし, メタノールを減圧留去し, エーテル抽出する. エーテル液はアルカリ, ついで水にて洗い, 乾燥後溶媒をとばして得られる中性物質 (140mg) をアルミナ (4g) のクロマトにかけ, エーテル・石油エーテル (1:2) にて溶離させれば lactonic ester (XI, 122mg) が得られる. mp. 131° . 混融並びに IR の比較により, 先に得られた (XI) と同定した.

第二篇 すぎ心材テルペノイド

§ 1. 序

先に主として南九州を襲ったスギタマバエにより, 該地方のすぎは大きな被害を被ったが, 同一林地内においていわゆる屋久すぎと内地産すぎの被害の顕著な相違が観察された. 葉部の成分に何らかの相違の存在を予想し, 先ず葉蠟について検索を始めたが, とくに著しい相異は認められなかった⁴³⁾. ついで屋久すぎ材成分の検索にかかった.

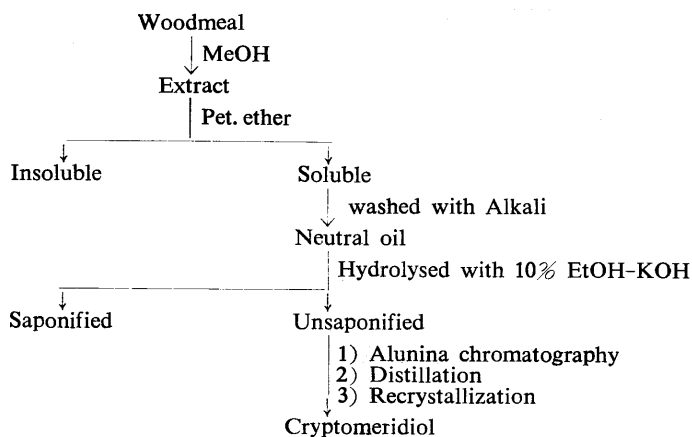
すぎ材の抽出成分については, 若干の報告がなされており⁴⁴⁾, 近藤教授らは, sugiol, xanthoperol, ferruginol, iso-dextropimaric acid, β sitosterol の他, 新テテルペノイド phyllocladanol を単離し, その構造 (I) 式を提出した. さらに最近に至り, 興味あるフェノール性物質の存在が報告せられた⁴⁵⁾. 屋久すぎについては, このフェノール性物質については検討しなかったが, その他のすべての成分が含まれていることを見出したが, これらの外に, 新セスキテルペンジオール $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2$ の存在を見出し, cryptomeridiol と命名して, その構造 (II) を明らかにした¹⁰⁾. 本物質は後で述べるとおり, 生体内合成の見地より興味ある物質である.



§ 2. Cryptomeridiol の単離

鹿児島県下屋久宮林署管内より得られた大径木より材粉を調整し、風乾して試料とした。試料 (2.1kg) のメタノール抽出物 (120gr) を、石油エーテル (900cc) と充分にかきまぜて不溶部を除き、可溶部は 3% NaOH, 水にて洗い、乾燥後溶媒を留去して、油状の中性部 (32gr) を得た。このものに 10% アルコール性カリ 100cc を加えて、1 時間還流煮沸した後、水 (100c) を加えてアルコールを減圧留去し、ついでエーテルにて不鹼化部を抽出した、エーテル溶液は水洗乾燥後、エーテルをとばして油状物 (28gr) を得た。この油状物 (10gr) を石油エーテル (40cc) にとかし、中性アルミナ (300gr) に吸着させ、1) エーテル・石油エーテル (1:2), 2) エーテル, 3) エーテル・メタノール (97:3) の順に溶出させる。最後のフラクションより得られた結晶部 (0.4gr) は蒸留により着色物質と分離した。bp. 185~188° (bath temp)/1mmHg. ベンゼンにて数回再結晶した後、減圧昇華させれば純品が得られる。mp. 134.5~135.5°, (hot plate 上での mp. 137~8°)

以上を次の表に示す。



Isolation scheme.

第一章 Cryptomeridiol の構造

§ 1. 総 論

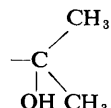
Cryptomeridiol, mp. 134.5~135° (in tube), $[\alpha]_D^{27} + 27.46^\circ$ の分子式は、ラスト法による分子量測定結果、並びに元素分析値より $C_{15}H_{28}O_2$ にて表わされる。紫外部に顕著な吸収を示さず、IR スペクトルにも不飽和基に基づくバンドは認められない。過マンガン酸カリ、臭素を脱色せず、テトラニトロメタンで呈色しない。また接触還元を試みても、水素を吸収せず、モノ過フタル酸を消費しない。すなわち cryptomeridiol は不飽和結合を有していない。

cryptomeridiol はカルボニル試薬と反応せず、IR, UV スペクトルいずれも、カルボニル基の存在を否定している。したがって cryptomeridiol, $C_{15}H_{28}O_2$ の 2 ケの酸素はアルコール、またはエーテルとして存在しているはずである。IR スペクトルの OH バンド

($3,400\text{cm}^{-1}$) がとくに強く現われていること、並びにすでに分離の項で述べたクロマトに現われる挙動から、恐らく **diol** であることが推定せられる。これは **NMR** スペクトルの測定により確認されたが、無水醋酸・ピリジンにてアセチル化せられず、クロム酸・ピリジンにも安定であるから、いずれも三級アルコールである。また過沃素酸に安定であるから α -グリコールではない。すなわち **cryptomeridiol** は飽和のジオールであり、したがって双還性である。

Cryptomeridiol (II) を重硫酸カリにて脱水した後、セレンにて脱水素すれば **eudalene (III)** が得られる。またオキシ塩化磷・ピリジンにて脱水した後、接触還元すればほぼ 2モルの水素を吸収して反応はとどまり、得られた油状物の **IR** スペクトルは β -**selinane (IV)** のそれに一致した⁴⁷⁾。炭素骨核がこのように明らかとなったので、残された問題は、2ケの三級 **OH** の結合位置となる。

Cryptomeridiol (II) の **NMR** スペクトルはその分子中に含まれる 4ケの **C**-メチル基がすべて、水素原子を結合していない炭素に結合していることを示しており、3本のメチル

ピークのうち最も低磁場にある $8.84\tau(6\text{H})$ を  とすれば都合よく説明せられる。

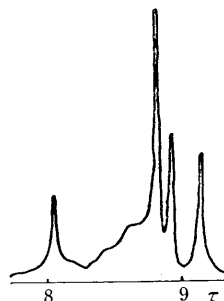
以上の事実を考慮し、さらにすぎ材中 β -**eudesmol (V)** の存在することをも考えあわせれば⁴⁸⁾、**cryptomeridiol** に可能な式として **(VII)** を推定することができる。

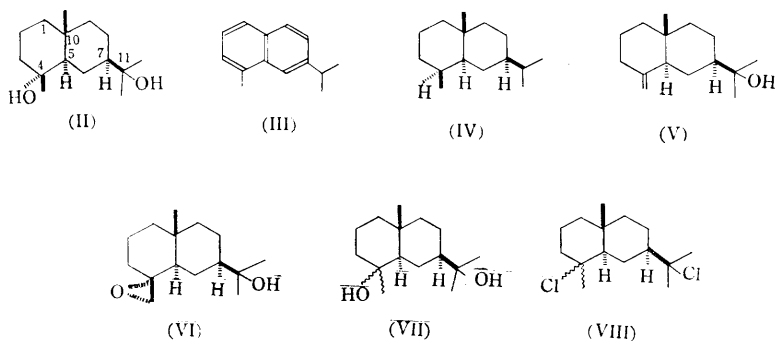
一方 **Hendrickson** はテルペノイド生合成の機構を考察し、**santonin**, **cyperone**, β -**eudesmol** 等、一連の **eudesman** 系列の **direct precursor** として、**(II)** 式で表わされる物質の存在を推定した⁴⁹⁾。**Cryptomeridiol** がこのものに他ならないことは、 β -**eudesmol (V)** からの部分合成により確認せられた。

すなわちホホノキ (**Magnolia Obovata Thunb.**) 樹皮より得られる β -**eudesmol**⁵⁰⁾、をモノ過フタル酸で処理すると、1モルを消費して、ガラス様の **epoxyalcohol (VI)** となる。この際 **C₄-epimer** も一部生成すると思われるが、**C₁₀**-メチルの影響で大部分は **(VI)** となることを、期待し得る。**(VI)** を **LiAlH₄** で還元し、好収量にて目的物を得た。**mp. 135.5**, $[\alpha]_{\text{D}}-29^\circ$ を示し、**cryptomeridiol (II)** との混融 **IR** スペクトルの比較により、両者が同一なることを確認した。

一方 **Erdtman** らは **Widdringtonia dracomontana Stapp.** より飽和のセスキテルペンジオール、**C₁₅H₂₈O₂**, **mp. 138°**, $[\alpha]_{\text{D}}-24^\circ$ を単離したが⁵¹⁾、その後、**Herout** らも **Fokienia hodginsii** より、**C₁₅H₂₈O₂**, **mp. 137.5°**, $[\alpha]_{\text{D}}-21^\circ$ を単離して、**Erdtman** らのジオールと同一なることを確認すると共に既知の **(VIII)** へ誘導して、ジオールに **(VII)** 式を提出した⁵²⁾。**Herout** らはこのものに **selina-4,7 diol** なる名前を与え、その後この名

NMRスペクトル			
C₁₀-CH₃	C₄-CH₃	C₁₁-CH₃	-OH
9.15 τ (s)	8.92 τ (s)	8.84 τ (s)	8.07 τ (s)
3H	3H	6H	2H





前は Enzell によりそのまま用いられたが,⁵³⁾ これは広く行なわれている命名法⁵⁴⁾ と明らかに異っており, Herout もその誤りを認めている.⁵⁵⁾

Cryptomeridiol の構造 (II) 式が前記のように確立されて後, 筆者は上記文献の存在に気づき, その性質の類似から, 同一物質なることを推定し, 上記のデオールと直接, 混融し, IRスペクトルを比較して, 両者同一なることを確認した. Herout らの (VII) 式では, C₄-位の立体配位は未決定であったが, ここに (II) 式のごとく決定せられたので, cryptomeridiol は Selinan 4 α , 11-diol として表わすことができる.

§2. 実験の部

融点測定はキャピラリを使用した. 旋光度はクロロホルム中にて測定した. NMR スペクトルは, 日本電子 JNM-3H-60(60MC) により, 重クロロホルム中, テトラメチルシランを内部標準として測定した.

1) Cryptomeridiol の性質

その分離は前項において記した. mp. 134.5~135.5° (hot plate 上での mp. 137~138°), $[\alpha]_D^{20} -27^\circ$, $\nu_{\max}^{\text{NaCl}} = 3400, 1124\text{cm}^{-1}$. ラスト法による分子量測定値は $246 \cdot \text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2$ として 240.

Found C, 75.2 ; H, 11.7 %
 $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2$ として C, 74.95 ; H, 11.74%

前記 Erdtman ら, Herout らの標品と混融して, 融点の降下を認めず, また IR スペクトルも一致した.

2) セレン脱水素

Cryptomeridiol (305mg) に重硫酸カリ (415mg) を加え, 浴温 180°C に30分間保つ. 冷後エーテルにとり, 水洗乾燥後, エーテルをとばして得られる油状物を蒸留し無色の油 (230mg) を得た. bp. 145~150° (bath temp.)/13.5mmHg. この油に等量のセレンを加えて, 240°C 迄急激に加熱し, その後は徐々に 350°C まで上げ, この温度に 1 時間保ち, 沸騰がほとんど終わったところで反応を中止した. この間約10時間を要した. 褐色の内容物は冷後, 石油エーテルにとり, 水洗乾燥し, 濃縮した後, アルミナカラムに吸着させ, 石油エーテルにて溶離させた. 得られた油状物 (105mg) にピクリン酸のアルコール飽和溶液を加え, 析出する結晶 (115mg) を吸濾してアルコールから再結した. mp. 94.5°C. eudalene のピクラート標品, mp. 95° と混融して, 融点の降下を認めなかった.

3) β -Selinane (V) の生成

Cryptomeridiol (255mg) をピリジン (10cc) にとかし、オキシ塩化燐 (1cc) を加えて、24時間冷所に放置した後、氷水 (100cc) 中へ投げ、エーテルにて抽出した。エーテル液は水、希塩酸、水の順にて洗い、乾燥後、エーテルをとばす。得られた油状物 (218mg) はアルミナ (6.5gr) に吸着させ、石油エーテルにて溶離させた。かくして得られた無色の油 (188mg) を少量のデオキサンにとかし、氷醋酸 (10cc) 中、アダムス白金を用いて、接触還元した。水素 42cc (約 2.04 モル) を吸収して、反応は停止した。触媒を濾去し、溶媒を減圧留去した後、エーテルにとり、重曹水、水にて洗った後、溶媒をとばして得られる油 (170mg) をさらに蒸油した。bp.130°(bath temp)/5mmHg.

Found : C, 86.60 ; H, 13.5 %

$C_{15}H_{28}$ として C, 86.46 ; H, 13.54%

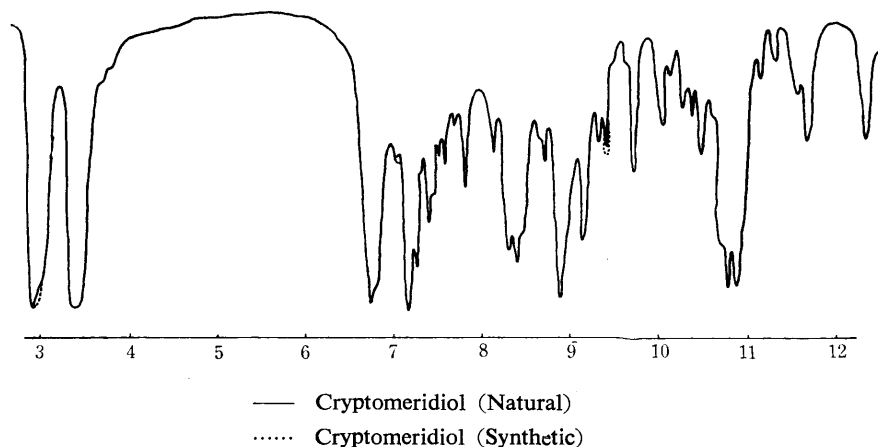
本物質の IR スペクトルは文献記載の β -selinane (IV) のそれに一致した。

4) β -Eudesmol (V) より cryptomeridisi (II) の合成

ホノキ樹皮を水蒸気蒸留して得られる留出物を順次、分留、アルミナクロマトグラフィー、再結晶により、比較的きれいな β -eudesmol (V) を得た⁵⁶⁾。mp. 70°, $[\alpha]_D + 48^\circ$, $\nu_{\max}^{\text{Nujol}} = 3350, 3100, 1645, 886\text{cm}^{-1}$.

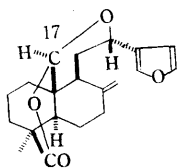
β -Eudesmol (215mg) にはぼ 2モルのモノ過フタル酸を含むクロロホルムを加えて、冷所に放置した。24時間後、1.02モルの消費を認めたが、さらに 5時間反応を続けた後、エーテルにとり重曹水、水にて洗い乾燥後、溶媒を留去すれば、粘稠な油状物 (VI, 205mg) が得られる。このもののエーテル溶液 (15cc) を LiAlH_4 (212mg) のエーテル液 (15cc) 中へ投じて、一夜室温に放置した後、5時間加温還流せしめた。常法どおり、水、酸にて処理し、エーテルにとり洗滌、乾燥後溶媒を留去すれば、結晶 (135mg) が得られた。これをアルミナクロマトに付し、エーテル・メタノール (97:3) にて溶出される結晶 (112mg) をベンゼンより 3回再結晶後減圧昇華して精製した。mp. 135.5°, $[\alpha]_D - 29^\circ$ 。Cryptomeridiol と混融して、融点の降下を認めず、また IR スペクトルも一致した。

IR スペクトル

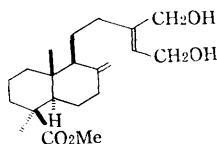


結 語

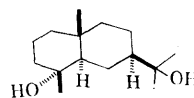
以上のごとくこうやまき心材分 **sciadin** 並びに **methylsciadopate**, すぎ心材成分 **cryptomeridiol** の構造が決定せられた. このうち **methyl sciadopate** の構造は双環性ゲテルペンに普通に見られる平凡な型であるが, その酸化された側鎖と, **sciadin** のフラン環は興味ある関連を示している. **sciadin** は C_{17} 位が酸化されて, ラクトールエーテルの結び目となっているという珍しい型の物質であり, こうやまきの特異な分類学上の位置とあわせ考えれば, 興味ある事実である. また **cryptomeridiol** は化学的には平凡な構造のセスキテルペンであるが, すでに述べたとおり, 生理活性のサントニンなどを含む **eudesman** 系列の **direct precursor** として指摘されていたものの構造を有する点で意義ある物質であった.



Sciadin



Methyl sciadopate



Cryptomeridiol

謝 辞

本研究に終止温かいご指導, ご援助を賜わった西田屹二名誉教授, 近藤民雄教授 (九州大学), 高橋四十夫教授 (鹿児島大学), 柴田承二教授 (東京大学), 久保田尚志教授 (大阪市立大学), H. エルトマン教授 (ストックホルム工科大学) 並びに各教室員の方々に深甚の謝意を表す. 本研究の主要な部分は筆者が鹿児島大学在職中に行なわれた. 記して, 山添精三教授始め, 林学科教官各位のご支持に, 心から感謝するとともに, 本研究に直接助力して頂いた, 横井宏, 伊東洋子, 平位博之, 和田賢一, 松藤浩二 (以上 鹿大), 田中康隆 (九大) の諸君に深謝する.

Studies on heartwood terpenoids

Masashi SUMIMOTO

Résumé

Two new diterpenoids named sciadin and methyl sciadopate and a new sesquiterpenoid, cryptomeridiol have been isolated from the heartwood of *Sciadppitys verticillata* Sieb. et Zuec. and from that of *Cryptomeria japonica* D. Don. respectively. Those chemical structure and stereochemistry have been determined as described in the paper. The structure of anhydrosciadin prepared from sciadin and the formation of the diosphenol obtained from interesting ozonolysis product of methyl sciadopate are also discussed. Methyl sciadopate has been related to agathic acid and cryptomeridiol to β -eudesmol.

引用文献

- 1) RUZICKA, L., *Experientia* **9** 357 (1953); *Proc. Chem. Soc.* **1959** 341
- 2) AMDUR, B.H., RILLING, H. and BLOCH, K., *J. Am. Chem. Soc.* **79** 2646 (1957);
Cornforth, J.W. and Popjak, G., *Tetrahedron Letters* **1959** No. 19, p. 29;
Popjak, G., *Tetrahedron Letters* **1959** No. 19, p. 19
- 3) SIMONSEN, J.L., *The Terpenes*, Vol. 1~5, University Press, Cambridge (1947~1957);
Barton, D.H.R., in *Chemistry of Carbon Compounds*, Rodd, E.H. (Ed.), Vol. II B.,
Elsevier, Amsterdam. (1955);
de Mayo, P., in *The Chemistry of Natural products*, Bentley, K.W. (Ed.), Vol. II,
III., Interscience, New York (1959)
- 4) ERDTMAM, H., in *Biochemistry of Wood*, Kratzl, K. and Billek, G. (Ed.), Pergamon
Press, London. (1959)
- 5) RENEBERG, J., *Svensk Kemisk Tidskrift* **73** 465 (1961);
Enzell, C., *ibid.* **74** 559 (1962); Norin, T., *ibid.* **76** 1 (1964).
- 6) SUMIMOTO, M., *Tetrahedron* **19** 643 (1963)
- 7) SUMIMOTO, M., TANAKA, Y. and MATSUFUJI, K., *Chem. & Ind.* **1963** 1928 and *Tetrahe-*
ron, **20** 1427 (1964)
- 8) ERDTMAN, H., MORRISON, A., NORIN, T. and SUMIMOTO, M., to be published.
- 9) KONDO, T., IMAMURA, H. and SUDA, M., *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan.* **23** 233 (1959);
ibid. **24** 65 (1960)
- 10) SUMIMOTO, M., ITO, H., HIRAI, H. and WADA, K., *Chem. & Ind.* **1963** 780; Sumimoto,
M., *Chem. & Ind.* **1963** 1436;
住本・伊東・平位・和田：木材誌・**10** 81 (1964)
- 11) KAWAMURA, J., *Bull. For. Exp. Sta. Meguro*, **31** 93 (1931)
- 12) 近藤：未発表
- 13) KUBOTA, T., *Tetrahedron* **4** 68 (1958)
- 14) 野老山：日化 **79** 314 (1958)
- 15) MATSUURA, T., NAYA, K., ICHIKAWA, N. and КУБОТА, T., *Bull. Chem. Soc. Japan* **35**
1695 (1962).
- 16) 久保田・納谷：日化 **77** 86 (1956). 及び Ref. 14.
- 17) KANEKO, C., TSUCHIYA, S. and ISHIKAWA, M., *Chem. & Pharm. Bull.* **11** 271 (1963)
- 18) MELERA, A., SCHAFFNER, K., ARIGONI, D. and JEGER, O., *Helv. Chim. Acta.* **40** 1420
(1957)
- 19) BELLAMY, L.J., *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, p. 127, Methuen, London
(1958)
- 20) 山田：赤外線吸収スペクトル，第七集，p.106. 南江堂 (1959)
- 21) COCKER, W., CROSS, B.E., DUFF, S.R., EDWARD, J.T. and HOLLEY, T.F., *J. Chem. Soc.*
1953 2540; *Chem. & Ind.* **1955** 772.
- 22) HAEUSER, J., LOMBARD, R., LEDERER, F. and OURISSON, G., *Tetrahedron* **12** 205 (1961)
- 23) GOPINATH, K.W., GOVINDACHARI, T.R., PARTHASARATHY, P.C. and VISWANATHAN, N.,
Helv. Chim. Acta **44** 1040 (1961)
- 24) BARTON, D.H.R. and ELAD, D., *J. Chem. Soc.* **1956** 2085, 2090.
- 25) BIRTWISTLE, J.S., CASE, D.E., DUTTA, P.C., HALSALL, T.G., MATHEWS, G., SABEL, H.D.

- and THALLER, V., Proc. Chem. Soc. **1962** 329
- 26) CHIEN, J.C.W., J. Am. Chem. Soc. **82** 4762 (1960); Enezll, C., Acta Chem. Scand. **15** 1303 (1961); Refs. 9 & 10.
 - 27) COREY, E.J., SLOMP, G., SUKH DEV, TOBINAGA, S. and GLAZIER, R., J. Am. Chem. Soc. **80** 1204 (1958)
 - 28) JACKMAN, L.M., Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergaman Press, London (1959)
 - 29) BARTON, D.H.R., CHEUNG, H.T., CROSS, A.D., JACKMAN, L.M. and MARTIN-SMITH, M., J. Chem. Soc. **1961** 5061
 - 30) FRIEDEL, R. A. and ORCHIN, M., Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds. Fig 191, Wiley, New York (1951)
 - 31) WACEK, A., EPPINGER, O. AND BEZARD, A., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **73** 521 (1940)
 - 32) VANDENBELT, J. M., FORSYTH, J. and GARRET, A., Ind. Engng. Chem. (Anal) **17** 235 (1940)
 - 33) BARTON, D. H. R., PRADHN, S. K., STERNHELL, S. and TEMPLETFTON, J.F., J. Chem. Soc. **1961** 255
 - 34) ARYA, V.P. and MELERA, A., Private Communication
 - 35) DJERASSI, C. and MARSHALL, D., Tetrahedron **1** 238 (1957); Ref. 22.
 - 36) BOWERS, A., HALSALL, T.G. and JONES, E.R.H., J. Chem. Soc. **1953** 2555
 - 37) CARLSSON, B., ERDTMAN, H., FRANK, A. and HARVEY, W.E., Acta Chem. Scand. **6** 690 (1952); ERDTMAN, H., HARVEY, W.E. and TOPLISS, J.G., Acta Chem. Scand. **10** 1381 (1956)
 - 38) BELLAMY, L. J., The Infra-red Spectra of Complex Molecules. p. 128, Methuen, London (1958)
 - 39) 宮坂：第7回天然有機化合物討論会講演要旨集 p. 238
 - 40) FIESER, L. F. and FIFSR, M., Natural Products Related to phenanthrene, p. 195, Reinhold, New York (1949); Ref. 33.
 - 41) WENDLER, N., Chem. & Ind. **1959** 20
 - 42) KUHN, L.P., J. Am. Chem. Soc. **74** 2492 (1952);
Cf. NICKON, A., J. Am. Chem. Soc. **79** 243 (1957)
 - 43) 住本・横井・赤峯：未発表
 - 44) NAGAHAMA, S., Bull. Chem. Soc. Japan. **36** 753 (1963);
長浜：第7回香料テルペン・精油化学討論会講演要旨集, p. 76 (1963) : Ref. 9.
 - 45) 船岡・黒田・甲斐・近藤：木材誌, **9** 139 (1963)
 - 46) 先に -33° と報告せられたが -27° に改める
 - 47) PLIVA, J., HEROUT, V., SCHNEIDER, B. and SORM, F., Coll. Czech. Chem. Commun. **500** (1953)
 - 48) 長浜：第6回香料・テルペン・精油化学討論会講演要旨集 p. 109 (1962)
 - 49) HENDRICKSOM, J.B., Tetrahedron **7** 82 (1959)
 - 50) 杉井・仙石：薬誌 **51** 196 (1931)
 - 51) FRDTMAN, H. and THOMAS. R.B., Acta Chem. Scand. **12** 267 (1958)
 - 52) HEROUF, V. and DOLEJS, L., Coll. Czech. Chem. Commun. **26** 2045 (1961)
 - 53) ENZFLL, C., Acta Chem. Scand. **16** 1553 (1962)

- 54) COCKER, W. and MCMURRY, T.B.H., *Tetrahedron* **8** 181 (1960)
- 55) HEROUT, Private Communication.
- 56) McQUILLIN, F.J. and PARACK, J.D., *J.Chem. Soc.* **1956** 2973