

Eudesmane型セスキテルペン類の機器分析 による研究 (第2報¹⁾) ヘキサヒドロサ ントニン類のNMRスペクトル

軽部 昭夫・松枝 澄*・佐藤 孝行

Studies on Eudesmane-Sesquiterpenes by Analytical

Instruments. II. NMR Spectra of Hexahydrosantonins

Akio KARUBE, Sumu MATSUEDA* and Takayuki SATO

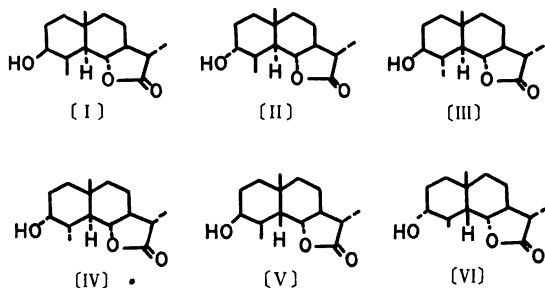
(昭和53年2月13日受理)

1 緒 言

Eudesmane 型セスキテルペン類の機器分析による研究の一環として、サントニンの還元生成物について NMR による検討を行なった。NMR スペクトルと立体構造の関係については多くの報告があり、なかでもステロイドについては多くの経験則がある。これらの経験則と Eudesmane 型セスキテルペン類の関係を検討する目的で、1- α -サントニンの還元で得られる6種類のヘキサヒドロサントニン(以下 HHS と略す)について、NMR スペクトルの精査を行なった。

2 試料および測定

I~IVの HHS 類は前報¹⁾と同じ試料を使用した。V, VIは Cocker ら²⁾の方法で合成し、分別再結晶した。アセチル誘導体(IA~VIA)はそれぞれ対応する HHS を無水酢酸-ピリジンで常法によりアセチル化し、酢酸エチル-石油ベンジンから再結晶した。



それぞれ mp, IR, NMR から純品であることを確認した。

NMR は日本電子 C60HL 型により、C-11メチル基の検討以外は重クロロホルム溶液で測定した。

3 結果および考察

HHS 類の NMR スペクトルは3種のメチルプロトンと酸素が結合しているメチンプロトンに特徴がみられる。よって、これらのシグナルと立体構造の関係について検討する。

3.1 メチルプロトン

表1はA/B環がトランス結合の HHS 類について、C-10メチルプロトンとC-4メチルプロトンの化学シフトを示したものである。いずれの場合もC-3水酸基の立体配置による影響は小さく、C-4メチルの立体配置による影響が大きい。すなわち、IおよびIIのC-10メチルプロトンは、IIIおよびIVのそれより低磁場にシフトしている。これはIおよびIIのC-10メチルがC-4メチルと1,3

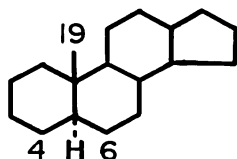
表1 C-10, C-4メチルプロトンの化学シフト

HHS	δ (ppm)	
	C ₁₀ -CH ₃	C ₄ -CH ₃
I	1.01	0.99
II	1.04	0.98
III	0.95	1.16
IV	0.94	1.17

*引前大学教養部

表2 ステロイドC-19プロトンの化学シフト

	δ (ppm)	
	19-H	Δ
5 α , 14 α -androstane	0.792	—
6 α -CH ₃	0.792	0
6 β -CH ₃	0.867	0.075



—ジアキシャルの関係にあるためと推定する**表2はステロイドのC-19プロトンについてC-6メチルの影響を示したZürcher⁴⁾の値である。これはHHS類の値(0.06~0.10 ppm)とほぼ一致している。

一方、C-4メチルプロトンでは、逆にIIIおよびIVがIおよびIIより低磁場にシフトしている。これはIIIおよびIVではC-4メチルがC-6酸素と1,3-シスの関係にあることが影響していると推定する。

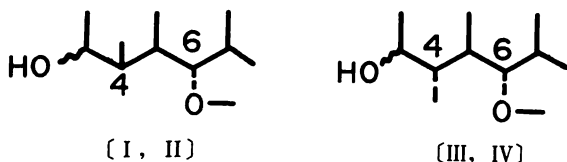


表3はステロイドのC-19プロトンに対するC-6とC-4の置換基の影響を示すもので、1,3-ジアキシャルの関係になった場合は低磁場にシフトしていることがわかる^{4,5)}。このような例はボルネオールの場合についても報告されている。⁶⁾

表3 ステロイドC-19プロトンの化学シフト

	δ (ppm)	
	19-H	Δ
5 α , 14 α -androstane	0.792	—
6 α -OH	0.800	0.008
6 β -OH	1.017	0.225
6 α -OAc	0.834	0.042
6 β -OAc	0.975	0.183
4 β -OAc	1.022	0.230

**C-メチル基のNMRについては神川の総説がある³⁾。

表4 C-11メチルプロトンの化学シフト

HHS	δ (ppm)		
	in CDCl ₃	in Benzene	Δ
I	1.19	0.97	0.22
II	1.20	1.03	0.17
III	1.16	1.04	0.12
IV	1.17	0.96	0.21

C-11メチル基の立体配置とNMRスペクトルの関係はNarayananら^{7,8)}によって検討された。それによると、重クロロホルム溶液による測定値とベンゼン溶液による測定値を比較して、その差が0.23±0.06 ppmではquasi-equatorial, 0.46±0.06 ppmではquasi-axialであると報告している。表4はHHS類の測定値で、いずれもquasi-equatorialになる。したがって、最初の立体構造を保持していることになる。

3. 2 メチンプロトン

メチンプロトンは酸素の結合しているC-6とC-3プロトンが特徴を示している。***表5はHHS類およびそれらのアセテート類におけるC-6とC-3プロトンの測定値である。

C-6プロトンはラクトン環の結合様式に関するもので、Herzら¹⁰⁾はシクロヘキサンに結合した γ -ラクトンについて次のような値を報告している。

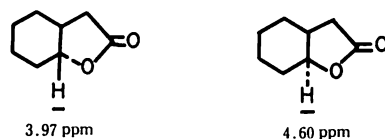


表5の値と比較すると、I~IVのHHS類およびそれらのアセチル体(IA~IVA)ではトランス結合の値とよく一致する。しかし、VとVIおよびそれぞれのアセチル体(VA~VIA)では非常に低磁場で共鳴している。これらの化合物はA/B環がシス結合になっているので、それによる立体障害が影響しているものと推定する。それでもHerzらが報告しているシス結合の値よりは高磁場になっている。

***メチンプロトンについては神川の総説がある⁹⁾。

Eudesmane型セスキテルペン類の機器分析による研究(第2報¹⁾)

表5 C-6, C-3プロトンの化学シフトと半値巾

Compds.	C ₆ -H			Conf. ^{c)}	C ₃ -H		
	δ (ppm)	$\Delta^a)$	W1/2 ^{b)}		δ (ppm)	$\Delta^a)$	W1/2
I	3.80		(6) ^{d)}	ax	3.80		(6)
II	3.85		(18)	eq	3.85		(18)
III	3.77		21	ax	3.05		21
IV	3.70		(8)	eq	3.70		(8)
V	4.45		18	eq	3.80		6
VI	4.40		16	ax	3.20		20
IA	3.90	0.10	22	ax	4.90	1.10	9
IIA	3.93	0.08	21	eq	4.80	0.95	23
IIIA	3.82	0.05	21	ax	4.38	1.33	21
IVA	3.80	0.10	20	eq	4.94	1.24	6
VA	4.35	-0.10	15	eq	4.90	1.10	6
VIA	4.40	0.00	(16)	ax	4.40	1.20	(16)

a) 対応するHHSとの差 (ppm)

b) 半値巾 (Hz)

c) C-3プロトンの立体配置

d) ()はC-6プロトンとC-3プロトンの重なったシグナルの値

C-3プロトンは椅子型シクロヘキサノールのカルビノールプロトンに相当し、この立体配置と化学シフトの関係については Lemieux ら¹¹⁾の報告がある。それによると、アキシアルプロトンがエクアトリアルプロトンよりも高磁場で共鳴し、シグナルの半値巾は大きい。HHS類についてみるとI以外はこの経験則と一致している。すなわち、IIIおよびVIではC-3プロトンがアキシアルなので高磁場シフト(3.05, 3.20 ppm)し、シグナルの半値巾も大きい(21, 20 Hz)。一方、II, IVおよびVではエクアトリアルなので低磁場シフト(3.85~3.70 ppm)し、IVおよびVでは半値巾も小さい(8, 6 Hz)。IIではC-3プロトンとC-6プロトンが重なっているので単独の半値巾は測定できないが、シグナルの形から半値巾は比較的大きいと言える。IのC-3プロトンはアキシアルであるにもかかわらず、低磁場シフト(3.80 ppm)し、半値巾も小さい(6 Hz)。これはC-4メチルとC-10メチルの立体障害が大きく、A環が歪んでいることが原因であると推定している。IIのC-3プロトンのシグナルが大きな半値巾を示すのも同様の理由と推定する。このような例は10-methyl-cis-decanolの場合について報告されている。¹²⁾ HHS類の水酸基をアセチル化するとC-3プロトンは約1 ppm(0.95~1.33 ppm)低磁場シフトする。この値は一般的に報告されている値と一致する。⁹⁾ アセテート類においてはC-3プロトンのシ

グナルがVIA以外はC-6プロトンのシグナルと重ならないので化学シフトや半値巾の測定が容易になる。アセテート類の場合も、HHS類の場合と同様の傾向を示し、C-3プロトンがアキシアルの場合は高磁場に、エクアトリアルの場合は低磁場にシフトしている。ただし、IAはIと同じくアキシアルプロトンにもかかわらず低磁場(4.90 ppm)で半値巾も小さい(9 Hz)。またIIAの半値巾もエクアトリアルとしては大きい(23 Hz)。これらの理由もIおよびIIの場合と同様にA環の歪が原因していると推定する。

文 献

- 1) 前報: 軽部昭夫, 松枝 澄, 佐藤孝行, 秋田高専研究紀要, 13, 48 (1978)
- 2) W.Cocker, T.B.H.McMurry, J.Chem.Soc., 1956, 4549
- 3) 神川忠雄, "日本化学会編, 実験化学講座(続5)," 丸善(1965) p.4
- 4) R.F.Zürcher, Helv.Chim. Acta, 44, 1380 (1961), ibid., 46, 2054(1963)
- 5) K.Kawazoe, Y.Sato, M.Natsume, H.Hasegawa, T.Okamoto, K.Tsuda, Chem.Pharm.Bull., 10, 338 (1968)
- 6) K.Tori, Y.Hamashima, A.Takamizawa, Chem.

Pharm.Bull., 12, 924 (1964), ibid., 13, 1052
(1965)
7) C.R.Narayanan, N.K.Venkatasubramanian.
Tetrahyron Letters, 47, 5867 (1966)
8) C.R.Narayanan, N.K.Venkatasubramanian, J.
Org.Chem., 33, 3156 (1968)
9) 神川忠雄, “日本化学会編, 実験化学講座(続5),”

丸善 (1965) p.80
10) W.Herz, L.A.Glick, J.Org.Chem., 28, 2970
(1963), ibid., 29, 613 (1964)
11) R.U.Lemieux, R.K.Kulling, H.J.Bernstein, W.G.
Schneider, J.Amer.Chem.Soc., 80, 6098 (1958)
12) J.I.Musher, J.Amer.Chem.Soc., 83, 1146 (1961)

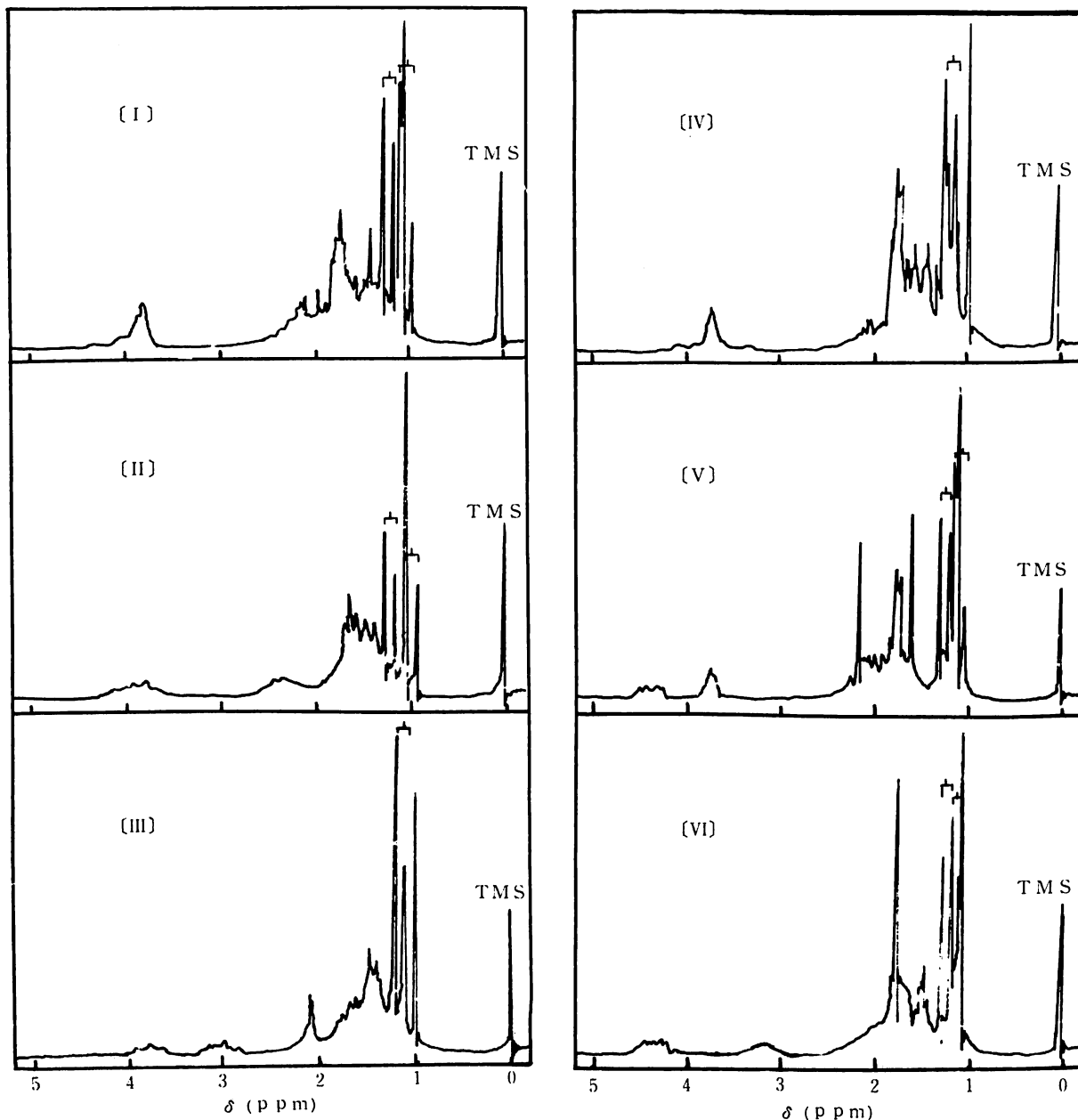


図1 HHS類のNMRスペクトル