

Eudesmane型セスキテルペン類の機器分析による研究 (第3報⁽¹⁾) サントニンのアルカリ性還元で得られる新 カルボン酸の構造

軽部 昭夫・松枝 澄*・佐藤 孝行

Studies on Eudesmane-Sesquiterpenes by Analytical Instruments. III.
Structure of new hydrogenation acid of Santonin

Akio KARUBE, Sumu MATSUEDA* and Takayuki SATO
(昭和54年10月31日受理)

A new carboxylic acid [IV] has been synthesized by the hydrogenation of sodium santoniate [II]. The structure of [II] was studied from the date of IR, Mass, ¹³C-NMR and ¹H-NMR.

1 緒 言

先に著者らはサントニン〔I〕のアルカリ性接触還元で新カルボン酸〔IV〕を得て報告した⁽²⁾。すなわち、IIの接触還元を水酸化ナトリウム過剰の状態で行なうことにより、通常得られるヒドロキシカルボン酸〔III〕のほかにIVを得ることができた。IVの構造式はエタノール中濃硫酸と加熱したり、低温で臭素化したりすると既知化合物〔V〕に変化する化学反応の結果と、機器分析の結果とによって決定した。IVはIIIのC-6ヒドロキシ基がC-1と分子内エーテル結合を結んだ3環性の特異な構造である。そこで、本報ではこの構造式と機器分析の関係につ

いて報告する。

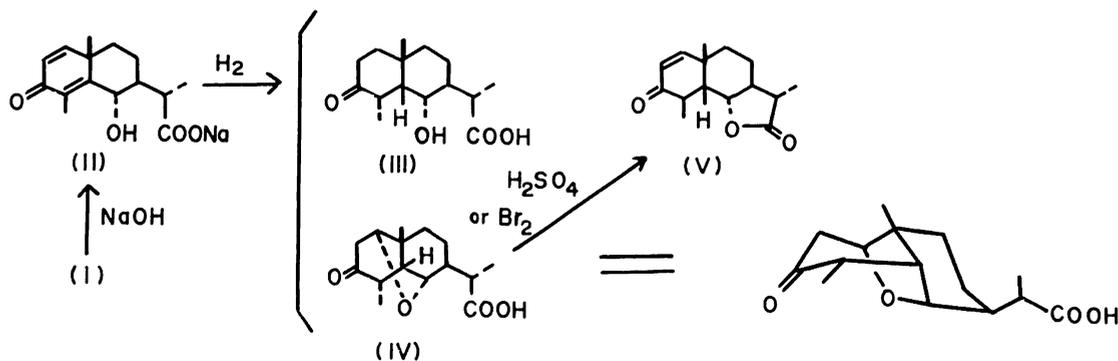
2 結果および考察

2・1 IRスペクトル

IRスペクトルには大きな吸収が3箇所あり、この構造式を指示している。すなわち、カルボキシル基による3400~2500cm⁻¹の吸収、カルボニル基による1726cm⁻¹(ケトン)と1708cm⁻¹(COOH)の吸収、それにエーテル結合による1180cm⁻¹の吸収である。

2・2 マススペクトル

マススペクトルでは分子イオンピークが非常に大



* 弘前大学教養部

Eudesmane型セスキテルペン類の機器分析による研究(第3報¹⁾)サントニンのアルカリ性還元で得られる新カルボン酸の構造

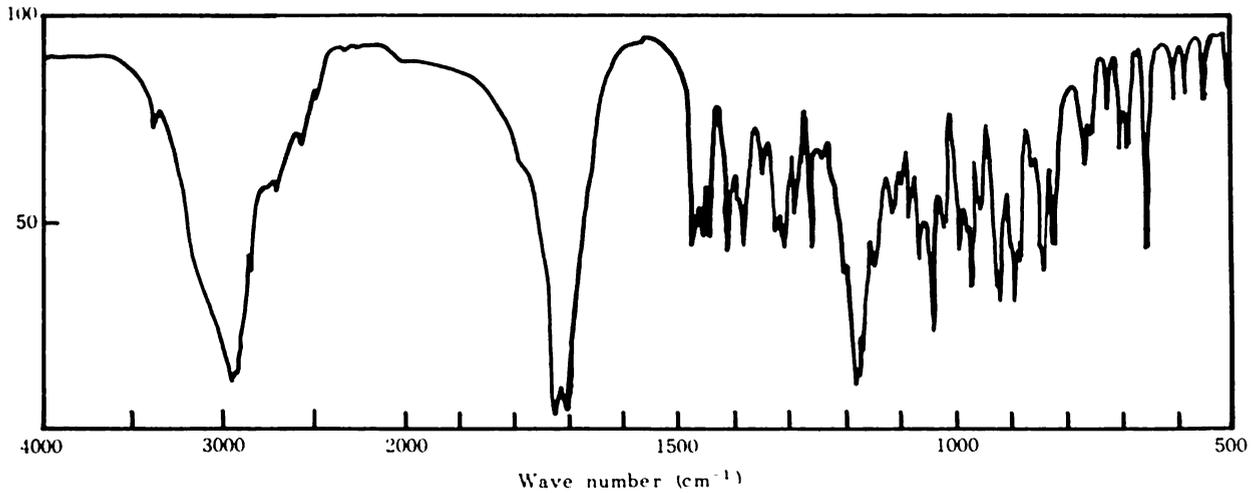


図1 IRスペクトル

大きく、C-6 ヒドロキシル基が安定なエーテル環を形成していることがわかる。ベースピークは側鎖のとれた骨格のイオンに相当する。以下高質量部の方から主なピークについて検討する。

m/e 266 (M⁺=C₁₅H₂₂O₄) 分子イオンピークでベースピークについて大きい。

m/e 251 (M⁺-15) CH₃に相当し、ケトンのα位メチル基である。

m/e 248 (M⁺-18) カルボキシル基から脱水したピークである。

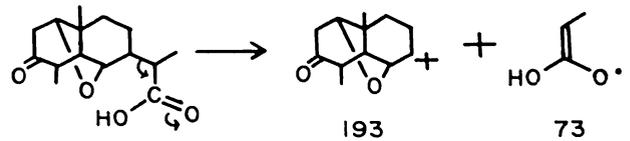
m/e 238 (M⁺-28) ケトンの離脱である。

m/e 233 (M⁺-33) H₂OとCH₃の離脱である。

m/e 220 (M⁺-46) H₂OとCOの離脱である。

m/e 193 (M⁺-73) ベースピークでC-7から側鎖が切断したものと推定する。分子量-73のピーク

はIIIの酸をはじめ、大部分のサントニン還元生成物においても現われている⁽¹⁾。



エーテル結合の切断やA環の開裂は比較的容易に起こるものと予想される。しかし、この系列は複雑なフラグメンテーションになるので、以下のような帰属不明のピークが現われている。m/e 196 (M⁺-70), m/e 195 (M⁺-71), m/e 175 (M⁺-91), m/e 167 (M⁺-99), m/e 149 (M⁺-117), m/e 121 (M⁺-145), なかでも m/e 195と m/e 167は大きなピークで、167

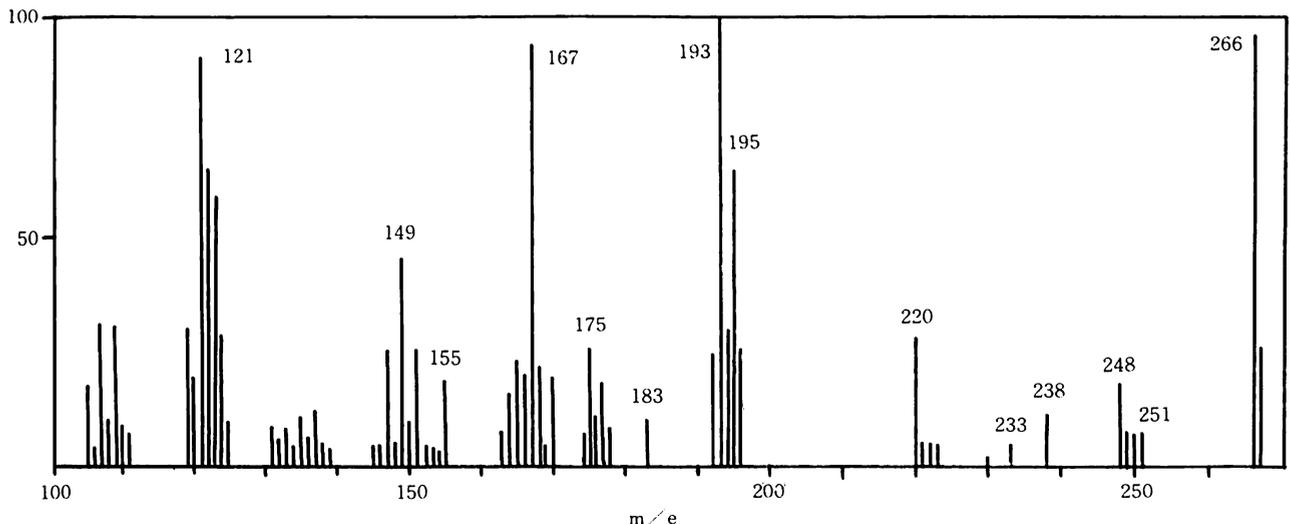


図2 マスペクトル

=195-COなので同じ系列に属するものと推定する。

以上、帰属不明のピークも多いが、高質量部はカルボキシル基からの脱水が関係したピーク、および、 CH_3 やCOの離脱が関係したピークからなっていることがわかる。

2・3 ^{13}C -NMRスペクトル

^{13}C -NMRスペクトルは溶解度の関係でIVのメチルエステルを用い、 CDCl_3 中で測定した。結果は次のようになった。数値は δ (ppm)を示す。

- 12.01, 17.10および19.35 (q, CH_3)
- 20.80 (t, C-8)
- 34.88 (t, C-9)
- 39.92, 43.25, 43.50および48.77 (d, C-4, C-5, C-7, C-11)
- 42.95 (s, C-10)
- 46.04 (t, C-2)
- 51.26 (q, OCH_3)

78.20および80.14 (d, C-1, C-6)

175.64 (s, COO)

209.80 (s, C-3)

以上のようにこの構造式で矛盾なく説明できるが、メチン基の帰属については不完全であり、今後の検討課題である。

2・4 ^1H -NMRスペクトル

^1H -NMRスペクトルを図3に示す。測定は CDCl_3 溶液でTMSを基準として行なった。主なピークとしては1.04 (3 H, d, $J=6.5\text{Hz}$, CH_3), 1.23 (3 H, d, $J=5.5\text{Hz}$, CH_3), 1.24 (3 H, s, CH_3), 2.48 (2 H, d, $J=3.0\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-CO}$), 4.05 (1 H, br.t, CH-O), 4.20 (1 H, d, $J=4.0\text{Hz}$, CH-O), 9.00 (1 H, br.s, COOH)などがある。各吸収帯のくわしい帰属は重水素交換によるスペクトルとデカップリングによって決定した。IVを水酸化カリウムの重水溶液に溶解し、ついで、濃塩酸を加えて析出させ、

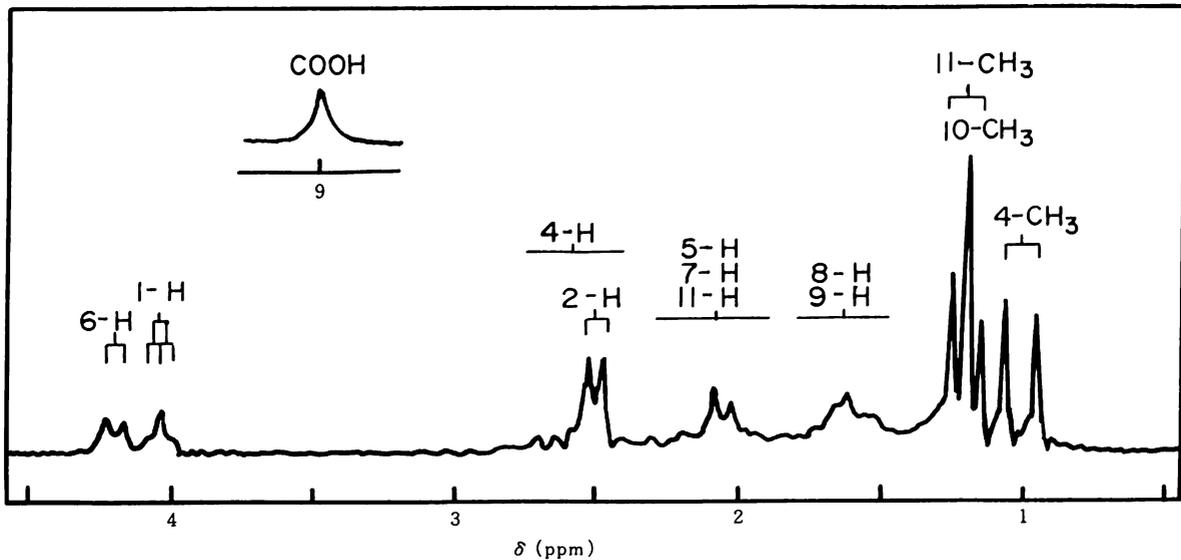


図3 ^1H -NMRスペクトル

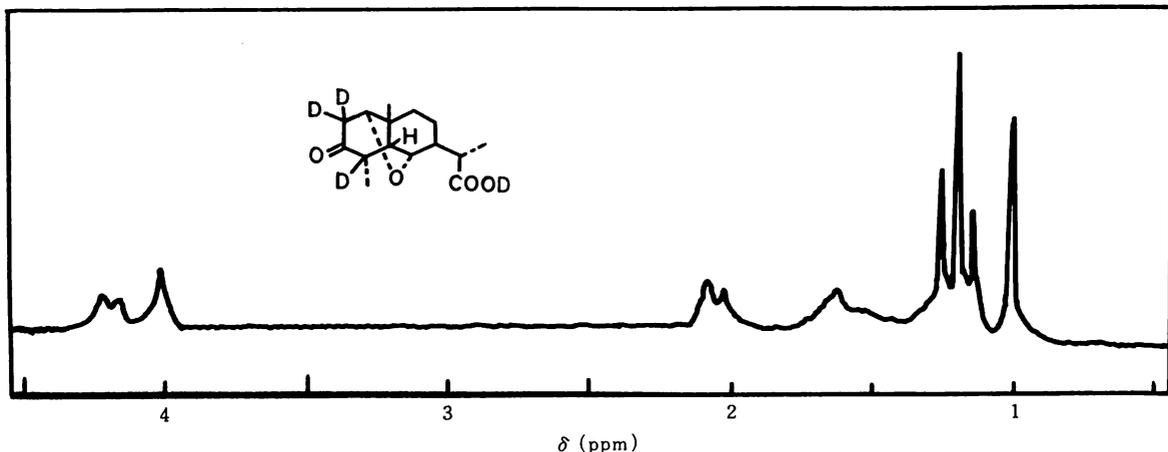


図4 ^1H -NMRスペクトル(重水素交換)

Eudesmane型セスキテルペン類の機器分析による研究(第3報⁽¹⁾)サントニンのアルカリ性還元で得られる新カルボン酸の構造

2-Hと4-Hを重水素と交換した化合物を得た⁽³⁾。このスペクトルは図4のようになり、4.05ppmのメチンプロトンは一重線になり、2.48ppmの二重線とその根元の多重線は消失する。よって、これらの吸収はそれぞれ1-Hと2-H、それに多重線は4-Hに相当する。この結果からエーテル結合の位置がC-1であることを決定した。また、1.04ppmの二重線は一重線になることよりC-5のメチル基と決められる。さらに、100MHz測定機によるデカップリングの結果から各吸収帯の帰属は一層確實になった。すなわち、4.05ppm(1-H)を照射すると2.48ppm(2-H)が一重線になり、逆に2.48ppmを照射すると4.05ppmが一重線になる。2.10ppmを照射すると4.20ppm(6-H)が一重線になるので、この部分は5-Hおよび7-Hに相当する。また、1.23ppm(11-CH₃)も一重線になるので照射部分は11-Hにも相当する。つまり、2.10ppm付近の多重線3プロトンは5、7、11位のメチンプロトンである。したがって、1.6ppm付近の多重線4プロトンは2組のメチレンプロトン(8-H, 9-H)である。

以上のように¹H-NMRスペクトルは全吸収帯の帰属が明らかになり、この化合物の構造決定に最も寄与した。

本研究の機器分析において、マススペクトルの測定は宮城教育大学佐々木慎一教授に、¹³C-NMRスペクトルの測定は東北大学工学部専田泰久助教授に、100MHz ¹H-NMRスペクトルの測定は秋田大学鉱山学部柏谷景昌氏にお願い致しました。深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 前報：軽部昭夫，松枝 澄，佐藤孝行，秋田高専研究紀要，14，39 (1979)。
- 2) 軽部昭夫，日化，1977，1026。
- 3) 立川圓造 “新実験化学講座11”，丸善，(1976)，p. 314。
B. Nolin, R. N. Jones, Can. J. Chem., 30, 727 (1952)。