

Eudesmane型セスキテルペン類の機器分析による研究(第4報)¹⁾ テトラヒドロサントニン類の旋光分散および円二色性スペクトル

軽部 昭夫・松枝 澄*・佐藤 孝行

Studies on Eudesmane-Sesquiterpenes by Analytical Instruments IV.
RD and CD Spectra of Tetrahydrosantonins

Akio KARUBE, Sumu MATSUEDA*, Takayuki SATO
(昭和56年10月29日受理)

RD spectrum of IV showed minus multiple Cotton effect curve. The difference in molecular amplitude (a) between I and II was smaller than the expected difference. The cause will be the steric hindrance of I, introduced by the 1, 3-interaction of two methyl radicals (C-4, C-10).

On CD spectra, $\Delta\epsilon_{\max}$ were compared with those of calculated data, according to Klyne's report. From the disagreement between observed and calculated $\Delta\epsilon_{\max}$ in IV, it is estimated that the structure of IV has a large steric hindrance and vibrates among different conformations.

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、テトラヒドロサントニン(以下THSと略す)類のRDおよびCDスペクトルの検討を行った。Djerassiら²⁾はTHS類のRDスペクトルを測定し、 γ -THS〔I〕および α -THS〔II〕では正のコットン効果を示し、 β -THS〔III〕では負のコットン効果を示すことを報告した。さらに、この関係をステロイド類と比較して、IとIIではA/B環トラン

ス結合、IIIではシス結合と結論している。この測定を追試し、さらに、 δ -THS〔IV〕についても比較検討した。また、4種のTHS類についてCDスペクトルを測定し、Klyneら^{3,4)}がデカロン類について行った計算値と比較検討した。

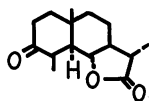
2. 試料および測定

THS類はBanerjiら⁵⁾の方法で合成し、再結晶して、TLC, mp, IRおよびNMRスペクトルから純品であることを確認した。RDおよびCDスペクトルはメタノール溶液を用い、測定は東北大学理学部化学科錯塩講座(斎藤研究室)に依頼した。

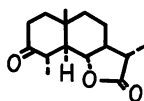
3. 結果および考察

3・1 RDスペクトル

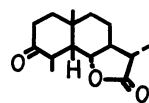
測定結果を図1に示す。図からIおよびIIの $(\phi)_{\max}$ と $(\phi)_{\min}$ の差を求め、分子振巾(a)を計算すると表1のようになる。IとIIの分子振巾の差(Δa)は24**になる。一般にカルボニル基の隣にエクアトリアルメチル基を導入しても分子振巾は変化しないが、アキシアルメチル基を導入すると分子振巾は60~70



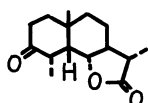
(I)



(II)



(III)



(IV)

*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4報)
テトラヒドロサントニン類の旋光分散および円二色性スペクトル

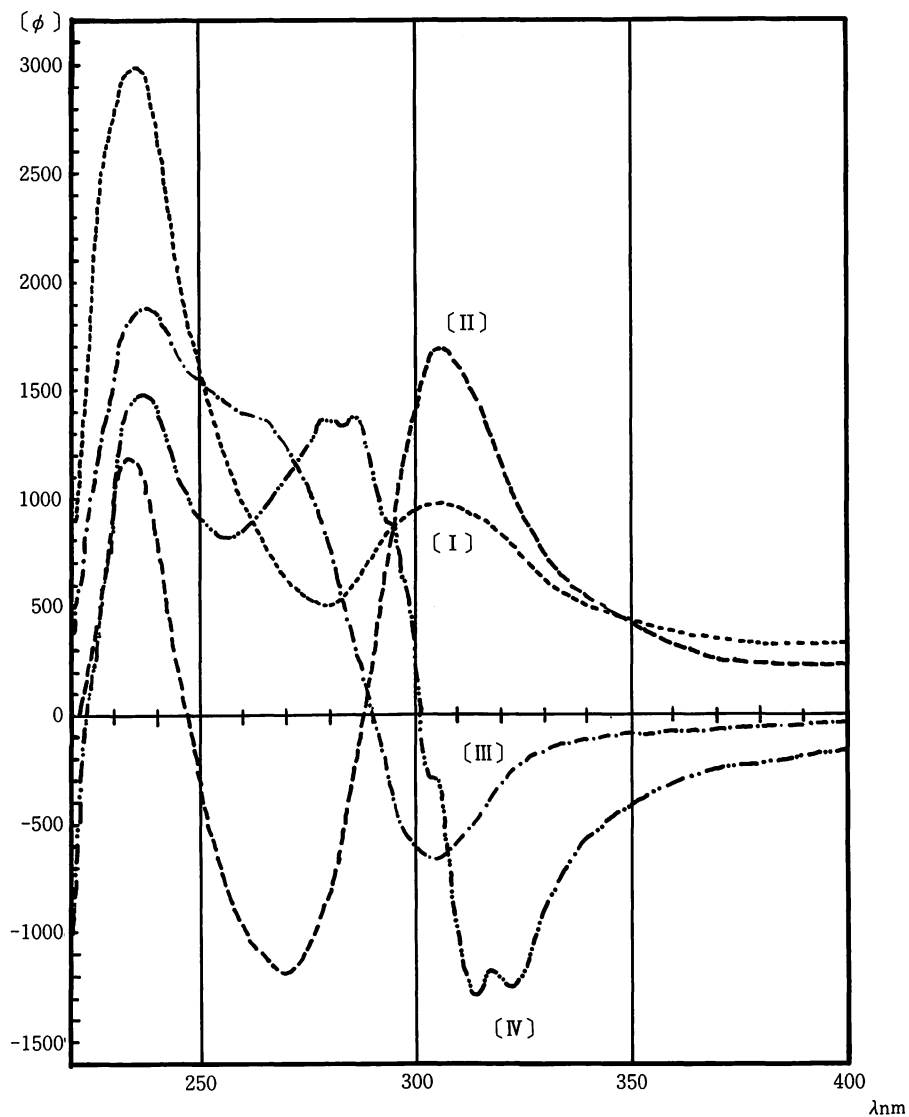


Fig 1 OR spectra of THS

Table 1 RD data of THS

THS	$[\phi]_{\max}$	$[\phi]_{\min}$	$[\phi]_{\max} - [\phi]_{\min}$	α
(I)	+ 993	+ 504	+ 489	+ 5
(II)	+ 1727	- 1175	+ 2902	+ 29

変化する^{6,7)}。したがって、この場合の分子振巾の差 ($\Delta a = 24$) は非常に小さい。この理由はIのC-4メチル基とC-10メチル基の1, 3-ジアキシャルによる立体障害でA環が歪んでいるためと推定する。この値はステロイド類においてDjerassiら⁸⁾が求めた値とも一致する***。 δ -THS [IV] は負のコットン効果を示し、極大値と極小値が長波長にずれており、しかも、複雑な曲線になっている。これはIVの立体障害が大きく、A環が完全な椅子形のコンホメーションを取らず、変形したり、振動したりしているためと推定する。

3・2 CDスペクトル

THS類のCDスペクトルはこれまで測定例がない。測定結果は図2のようになった。この場合もIVは長波長側に極小値がある複雑な曲線になっている。

CDの定量的扱いはデカロン類についてKlyneら^{3,4)}のくわしい報告がある。それによって、IとIIの $\Delta \epsilon_{\max}$ を計算し、測定値と比較したものが表2である。これによるとIの方がIIよりも測定値と一致している。C-4メチル基による立体障害を考慮すると、IIの方が一致することになるので、C環の寄与を0としている点が問題である。この場合、ラクトン環の

**Djerassiら²⁾の結果から計算すると $\Delta a = 28$
CDの $\Delta \epsilon$ から計算すると $\Delta a = 18$

Steroids	<i>a</i>	Δa
5 α -cholestan-3-one	+ 54	-
2 α -methyl (eq)	+ 57	+ 3
2 β -methyl (ax)	+ 79	+ 25
5 α -androstan-3-one		
17 β -acetoxy-	+ 54	-
4 α -methyl (eq)	+ 57	+ 3
4 β -methyl (ax)	+ 27	- 27

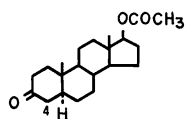
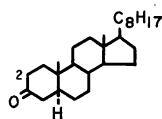


Table 2 $\Delta \epsilon_{\max}$ of A/B trans THS

	[I]	[II]
Calcd. $\Delta \epsilon$		
skelton	+ 1.4	+ 1.4
4-CH ₃	- 1.5	+ 0.15
10-CH ₃	+ 0.2	- 0.2
total	+ 0.1	+ 1.35
Obsd. $\Delta \epsilon$	+ 0.19	+ 0.62

寄与を何らかの数値で加える必要があると推定する。いずれにしてもIとIIの $\Delta \epsilon$ (測定値) の差は0.43となり、C-4メチル基のアキシャル-エクアトリアルの違いから生じる差(約1.3)としては非常に小さく、RDの場合と同様である。一方、A/B環シス結合の場合の計算値と測定値の比較は表3に示す。この場合は、IIIの方がかなり類似しているのに対して、IVでは計算値と測定値が非常に異なり、付号も反対になっている。これは、A環を固定した椅子形とし、C-4メチル基を α -アキシャルとしたところに問題がある。仮に、C-4メチル基を α -エクアトリアルとすると、その寄与は+0.15で、全体としては $\Delta \epsilon = -0.35$ となり、測定値(-0.71)にかなり近づく。よって、IVのコンホメーションは単純ではなしに、変形したり、振動したりして、C-4メチル基はアキシャル構造を取っていないものと推定する。また、このことがRDやCD曲線を複雑な形にしている原因と言える。

Table 3 $\Delta \epsilon_{\max}$ of A/B cis THS

	[III]	[IV]
Calcd. $\Delta \epsilon$		
skelton	- 0.6	- 0.6
4-CH ₃	- 0.15	+ 1.5
10-CH ₃	+ 0.1	- 0.1
total	- 0.65	+ 0.8
Obsd. $\Delta \epsilon$	- 0.34	- 0.71

本研究において、RDおよびCDスペクトルを測定していただいた東北大学理学部 佐々木陽一助教授に深く感謝の意を表します。