

ヤブタバコ新セスキテルペンラクトン Carabrol の反応

軽部 昭夫・丸山 雅雄*・佐藤 孝行

Reactions of Carabrol Isolated from *Carpesium abrotanoides*

Akio KARUBE, Masao MARUYAMA, Takayuki SATO

(昭和59年10月31日受理)

Some reactions of carabrol were carried out and yielded carabrone, dihydrocarabrol and dihydrocarabrone.

1. 緒 言

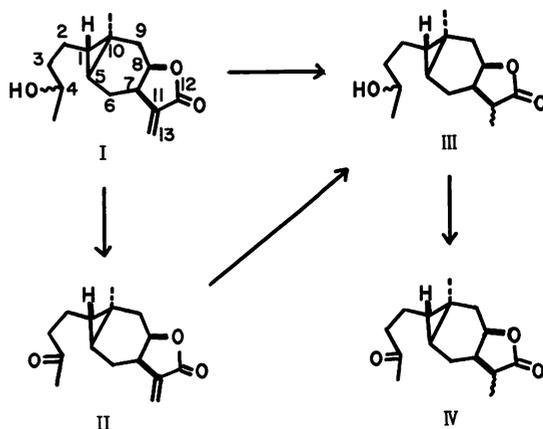
ヤブタバコ (*Carpesium abrotanoides* L.) はイネシロハガレ病菌 (*Cochliobolus miyabeanus*) やイネゴマハガレ病菌 (*Xanthomonas oryzae*) に有効であることから、この植物の成分検索をして来た。開花期のヤブタバコ全草を冷時メタノール抽出し、濃縮物についてシリカゲルカラムクロマトグラフィーを繰返し、これまでに、carabrone(II)¹⁾, granilin²⁾, carpesiolin³⁾, ivalin⁴⁾, ivaxillin^{1,5,6)} および, 11, (13)-dehydroivaxillin^{1,5,6)} などのセスキテルペンラクトン類を単離して来た。今回、さらに carabrol (I) を単離し構造決定した。^{5,6)} 本報では主として I の反応生成物について報告する。

2. 結 果

カラムクロマトグラフィーで分離された I は非常に不安定で室温でも溶媒不溶の微粉末に変化する。IR スペクトルでは 3610cm^{-1} にヒドロキシル基, 1714cm^{-1} にラクトンの吸収がある。¹H-NMR スペクトルは II に類似するが, 3.7ppm に 1 プロトン, 2.18ppm に siglet の 3 プロトンがある。さらに, ¹³C-NMR スペクトルや GC-MS スペクトルの結果から I は II のジヒドロ体アルコールと推定できたので, I を DMF 中濃硫酸を加えた CrO_3 で酸化して II に導き構造を決定した。I の 3,5-dinitrobenzoate は mp 123-126°C の淡黄色結晶である。

Minato ら⁷⁾ は II を接触還元して dihydrocarabrone (IV) を得た。また, II をメタノール中 NaBH_4 で還元し, 生成物を DMF 中濃硫酸を加えた CrO_3 で酸化して IV を得た。これらの反応を I について行った。I

をメタノール中 NaBH_4 で還元し, 油状の dihydrocarabrol (III) を得た。III を Minato らと同様の方法で酸化して mp 52.5-53°C の針状結晶 (IV) を得た。このものは II から合成したものと, mp, TLC, IR および ¹H-NMR スペクトルが完全に一致した。III は I を接触還元し, 遠心クロマトグラフィーで分離する方法でも得られた。また, I から II および, III から IV を合成する酸化反応は二塩化メタン中 pyridium chlorochromate (以下 PCC と略す) による方法でも行った。



3. 実 験

3・1 物性測定および試料

融点は未補正值である。IR スペクトルは通常の場合は KBr 錠剤法で測定した。¹H-NMR スペクトルは 60MHz の測定機により, 重クロロホルム溶液で測定した。TLC は Silicagel G を用い, 展開溶媒はエチルエーテル, 発色は $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2\text{-dil H}_2\text{SO}_4$, 100°C

* 宮城教育大学

加熱によった。

I はカラムクロマトグラフィーで分離濃縮後、冷蔵庫に保存し、使用直前にエーテルを加えて不溶物を除いた。この方法で精製した試料は TLC, IR および $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでほぼ純品であった。

IR (cm^{-1}); 3610, 1755, 1655

$^1\text{H-NMR}$ (δ); 0.4 (2 H, m, H-1 and H-5), 1.03 (3 H, s, C-10 Me), 1.17 (3 H, d, $J=3$ Hz, C-4 Me), 3.2 (1 H, m, H-7), 3.7 (1 H, m, H-4), 4.72 (1 H, ddd, $J=12, 8, 6$ Hz, H-8), 5.47 (1 H, d, $J=3$ Hz, H-13), 6.12 (1 H, d, $J=3$ Hz, H-13)

$[\alpha]_D^{25} + 74.9$, $C=0.41$ (CHCl_3)

UV; $\nu_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 213 nm (ϵ 8300)

3・2 I の酸化

I 200mg を 16ml の DMF に溶解し、 CrO_3 250mg と濃硫酸 3 滴を加え、一夜室温で放置後、氷水にあげた。生成物をエーテル抽出し、 NaHSO_3 溶液、 NaHCO_3 溶液、水の順に洗浄し、乾燥後濃縮して粗結晶 125mg を得た。エーテル-石油エーテルから再結晶して無色針状結晶 mp 87-88°C (文献値 90-91°C⁷⁾)。混融, TLC, IR および NMR スペクトルから II と一致した。

I の酸化は PCC によっても行った。PCC 900mg を 30ml 二塩化メタンに溶解し、氷水で冷却し、かきまぜながら I の二塩化メタン溶液 (732mg を 6 ml に溶解) を滴下した。室温で 3 時間かきまぜて反応させた後、エーテル 50ml を加えて不溶物を除き、 NaHSO_3 溶液、6 N 塩酸、 NaHCO_3 溶液、水の順に洗浄した。乾燥濃縮後、シリカゲルのベンゼン-酢酸エチル (4 : 1) による遠心クロマトグラフィーで分離して II 323 mg を得た。

3・3 I の還元

I 250mg を 4 ml のメタノールに溶解し、 NaBH_4 100 mg を加え、室温 4 時間の条件で還元した。生成物をシリカゲルのベンゼン-酢酸エチル (4 : 1) による遠心クロマトグラフィーで III 150mg を分離した。

I の還元は接触還元によっても行った。I 500mg をアセトン 40ml に溶解し、 PtO_2 触媒で 24 時間接触還元した。生成物を同様に遠心クロマトグラフィーで分離して III 160mg を得た。

III; 無色グリース状

IR (cm^{-1}), CHCl_3 溶液: 1759

NMR (δ): 0.36 (2 H, H-1, H-5), 1.11 (3 H, s, C-10 Me), 1.15 (3 H, d, $J=7$ Hz, C-11 Me), 1.20 (3 H, d, $J=7$ Hz, C-4 Me), 3.77 (1 H, ddd, $J=$

6, 6, 6 Hz, H-4), 4.73 (1 H, ddd, $J=10, 7, 7$ Hz, H-8)

III 115 g を 1 ml ピリジンに溶解し、冷時 3,6-dinitrobenzoyl chloride 150mg を加え、一夜室温で放置した。常法によって処理し、エーテルを加えて不溶物を除き、III の 3,6-dinitrobenzoate (V) 23mg を得た。

V; 淡黄色微粒子結晶 (エタノール-エーテル), mp 120 - 123°C

IR (cm^{-1}): 1757, 1722

NMR (δ): 0.41 (2 H, H-1, H-5), 1.08 (3 H, s, C-10 Me), 1.15 (3 H, d, $J=6$ Hz, C-11 Me), 1.47 (3 H, d, $J=7$ Hz, C-4 Me), 4.75 (1 H, ddd, $J=9, 7, 7$ Hz, 8-H), 5.30 (1 H, ddd, $J=6, 6, 6$ Hz, 4-H), 9.15 (3 H, br. s, aromatic H)

3・4 III の酸化

III 120mg を 10ml DMF に溶解し、 CrO_3 170mg と濃硫酸 2 滴を加え、一夜放置して酸化した。I の酸化と同様に処理して粗結晶 94mg を得た。

III の酸化は PCC によっても行った。PCC 300mg を 10ml 二塩化メタンに溶解し、III の二塩化メタン溶液 (69mg を 10ml に溶解) を反応させた。I の酸化と同様に処理して IV 47mg を得た。

IV; 無色針状結晶 (エーテル-石油エーテル), mp 52.5 - 53°C (文献値 50 - 53°C⁷⁾)

IR (cm^{-1}): 1762, 1702

NMR (δ): 0.8-0.3 (2 H, m, H-1, H-5), 1.08 (3 H, s, C-10 Me), 1.12 (3 H, d, $J=7$ Hz, C-11 Me), 2.16 (3 H, s, C-4 Me), 4.75 (1 H, ddd, $J=10, 7, 7$ Hz, H-8)

参 考 文 献

- 1) 丸山, 大村, 吉田, 堀江, 熊野, 軽部, 化学系 6 学協会連合東北地方大会 要旨集, p58 (1977)
- 2) M. Maruyama, F. Shibata, *Phytochemistry*, **14**, 2247 (1975)
- 3) M. Maruyama, S. Omura, *ibid.*, **16**, 782 (1977)
- 4) M. Maruyama, K. Karube, *ibid.*, **15**, 2026 (1976)
- 5) 丸山, 軽部, 佐藤, 化学系 6 学協会連合東北地方大会 要旨集, p 64 (1983)
- 6) M. Maruyama, K. Karube, K. Sato, *Phytochemistry*, **22**, 2773 (1983)
- 7) H. Minato, S. Nosaka, I. Horibe, *J. Chem. Soc.*, 1964, 5503