ノート

[*Nippon Nôgeikagaku Kaishi*
Vol. 60, No. 4, pp. 295~297, 1986]

Pieristoxin 類および Asebotoxin IV の
炭素-13核磁気共鳴スペクトルについて

形井雅昭, 廻 治雄*

(大阪工業大学応用化学科, *摂南大学薬学部)

昭和 60 年 3 月 22 日 受理

¹³C-NMR Studies of Pieristoxins
and Asebotoxin IV

Masaaki KATAI and Haruo MEGURI

Faculty of Applied Chemistry, Osaka Institute
of Technology, Asahi-ku, Osaka 535

Setsunan University, Faculty of
Pharmaceutical Sciences,

Nagaotoge-cho, Hirakata, Osaka 573-01

The ¹³C-NMR spectra of pieristoxin C, G, H, J and K, and asebotoxin IV of leaves of *Pieris japonica* D. Don were clarified by single-frequency off-resonance decoupling, selective proton decoupling and partially relaxed Fourier transformation experiment. The spectra were then compared with those of grayanotoxin III, rhodjaponin III and their analogs.

(Received March 22, 1985)

前報⁽¹⁾で著者らはアセビ (*Pieris japonica* D. Don, ツツジ科) の葉から pieristoxin C (以下 P-C と略記), P-G, P-H, P-J, P-K, asebotoxin IV (A-IV) および数種のジテルペノイドを分離報告した。

最近グラヤナン系ジテルペノイドの構造研究⁽²⁾や生合成研究⁽³⁾の一環として炭素-13 核磁気共鳴 (¹³C-NMR) スペクトルについての報告が見られる。今回アセビから得られたこれらジテルペノイドおよび数種の誘導体の ¹³C-NMR スペクトルの帰属を試みたので報告する。

¹³C-NMR スペクトルは完全、オフレゾナンスおよび選択的デカップリング実験、および部分緩和 Fourier 変換スペクトル法について測定を行った。帰属は graya-

notoxin III (G-III)⁽³⁾および rhodjaponin III (R-III)⁽²⁾に対して与えられている化学シフト値を基本とし同族体間のスペクトルの比較により行った。

P-C [1] の各炭素の帰属は [1] の加水分解生成物 bisdeacyl P-C [2], A-IV [3] および G-III [4] との比較により行った。[2] は [4] の C-7 位が酸化された化合物であり、その C-4 から C-9 以外の ¹³C 核のシグナルは [4] と比較することにより容易に帰属された。また 3 級カービニールである C-5 とメチン C-9 もその化学シフトから容易に帰属された。したがって残る問題は [2] のオキシメチン C-6 と C-7, 4 級炭素 C-4 と C-8 の区別となる。C-6 と C-7 の区別は C-6-H と C-7-H との分離のよい [2] の 6-プロピオネートである [3] の選択的デカップリング実験によりまず [3] の C-6, C-7 の帰属を行い、これに脱アシル化シフトを考慮して行った。[3] の 5.93 ppm (1 H, d, *J*=9.2 Hz, C-6-H) および 4.21 ppm (1 H, d, *J*=9.2 Hz, C-7-H) のプロトンに対する照射により 81.7 ppm (d) および 77.0 ppm (d) のシグナルがそれぞれシングレットに変化した。したがって前者を C-6, 後者を C-7 に帰属した。脱アシル化シフトについては [4], R-III [5] および G-III 14-アセタート (G-I) とおのおのの 6-アセタートとの ¹³C-NMR データ⁽²⁾の比較から α 炭素 (C-6) に高磁場シフト (3.2~3.7 ppm), β 炭素 (C-7) に低磁場シフト (4.8~5.6 ppm) が観測されている。このシフト値を考慮して [2] の C-6 を 78.9 ppm, C-7 を 79.8 ppm に帰属した。しかしこの帰属は逆にしてもシフト値に大きな差はなく確定的なものではない。[1] の C-6, C-7 については [2] および [3] との比較によった。

次に [2] の C-4 と C-8 の 4 級炭素については水酸基 (C-7-OH) の置換基効果⁽⁴⁾およびアシル化シフト⁽⁵⁾を考慮し [4] と比較し決定した。すなわち [1]~[3] においては C-7-OR の β 位にある C-8 に低磁場シフト (3~4 ppm) が予想された。したがって低磁場側 (55~57 ppm) に現れているシグナルを C-8 に帰属した。

P-H [6] は R-III [5] の C-7 位が酸化された化合物である。したがって [6] の各炭素の帰属は [5] の化学シフトを基本とし水酸基 (C-7-OH) の置換基効果を考慮して決定した。C-7-OH の置換基効果は前述の [4] とその 7-ヒドロキシ化合物である [2] との比較により得た。たとえば C-8 の炭素シグナル 55.8 ppm は計算値

Table I. ^{13}C Chemical Shifts(δ) of Pieristoxins and Related Compounds^a

	1	2	3	4 ^b	5 ^c	6	7	8	9	10
1	51.7	51.9	52.4*	51.7	54.7	54.8	56.1*	54.9 ^d	55.9	55.1
2	35.6	35.7	35.6	35.8	60.2	59.7	59.3*	59.5	59.2	59.0
3	82.7	82.7	82.7*	82.6	64.4	64.4	64.5*	64.4	64.4	64.4
4	52.2	52.3	52.0	51.8	48.1	48.1	48.2	48.3	48.4	47.9
5	83.3	83.2	83.1	84.6	80.2	78.4	79.8	80.2	79.8	79.3
6	77.7 ^d	78.9 ^d	81.7*	74.2	73.9	78.1 ^d	80.3	78.7*	83.3	79.0
7	78.8 ^d	79.8 ^d	77.0*	44.4	44.4	78.7 ^d	75.5	73.5*	73.1	74.2
8	56.7	55.8	56.4	52.6	52.4	55.8	61.5	61.8	61.7	62.5
9	54.9	53.8	54.0	55.2	55.3	53.2	81.9	82.6	81.7	82.4
10	77.7	77.8	77.7	78.1	77.7	77.0	81.2	81.1	81.0	81.1
11	22.8	22.3	22.7	22.6	22.4	22.1	31.2	31.3	31.3	31.5
12	27.2	26.4	26.7	27.2	27.2	26.3	24.8	25.2	24.8	25.1
13	56.8	56.4	56.8	56.5	56.7	56.4	56.1	54.8 ^d	55.9	55.8
14	79.7	81.6	81.5*	79.4	79.2	81.2	81.2*	81.9	80.5	79.6
15	52.2	52.3	52.2	60.4	60.2	51.8	48.7	49.4	47.9	48.7
16	79.7	79.6	79.6	79.7	80.2	79.5	79.8	78.7	79.8	79.8
17	24.1	23.6	23.8*	23.9	24.0	23.7	24.1*	23.6	23.4	24.1
18	23.3	23.3	23.2*	23.3	20.3	20.4	21.7*	21.8	21.4	21.4
19	19.9	19.9	19.8	19.9	21.5	21.2	20.6*	20.9	20.1	20.1
20	28.7	28.3	28.6*	28.4	31.1	30.6	27.6*	27.4	27.5	28.3
	21.7 ^e		9.5 ^f					21.7 ^e	21.8 ^e	21.4 ^e
	169.9		28.6					170.3	171.0	169.4
	9.4 ^f		174.6							9.0 ^f
	28.5									28.3
	174.4									174.4

^a Chemical shifts in ppm downfield from TMS in pyridine- d_5 at 22.5 MHz.^b Data taken from ref. (3).^c Data taken from ref. (2).^d Assignments may be interchanged in each column.^e COCH_3 . ^f COCH_2CH_3 .

The signals marked with * were assigned by selective decoupling experiments.

Fig. 1.

55.6 ppm (52.4 ppm[5] + (55.8 ppm[2] - 52.6 ppm[4])) およびシグナルの多重度から帰属した。他の炭素についても同様に帰属した。

P-G[7] の各炭素の帰属は [6] および [7] の 14-アセタート [8] との比較により行った。[7] は [6] の C-9 位が酸化された化合物であり、エポキシ環上の炭素 (C-2 と C-3), 4 級炭素 (C-4 と C-8), メチン炭素 (C-1 と C-13), メチレン炭素 (C-11, C-12 および C-15) およびメチル炭素 (C-17 と C-20) については [6] との比較および水酸基 (C-9-OH) の置換基効果を考慮することにより比較的容易に帰属された。

したがって残る問題は C-6, C-7 および C-14 の 3 個の 2 級カービニル炭素の区別, C-5, C-9, C-10 および C-16 の 4 個の 3 級カービニル炭素の区別および C-18 と C-19 の 2 個のメチル炭素の区別である。

[7] の 3 個のオキシメチン (C-6, C-7, C-14) は 75.5, 80.3 および 81.2 ppm に観測された。これらの区別は [7] および [8] の選択的デカップリング実験に

より行った。〔7〕の 5.53 ppm (1 H, s, C14-H) のプロトンに対する照射により 81.2 ppm (d) のシグナルがシングレットに変化した。したがってこの炭素シグナルを C-14 に帰属した。C-6 と C-7 の区別は C6-H と C7-H の分離のよい〔8〕の選択的デカップリング実験により〔8〕の C-6, C-7 を帰属し、それらと比較することにより行った。〔8〕の 4.17 (1 H, d, $J=9.3$ Hz, C6-H) および 4.46 ppm (1 H, d, $J=9.3$ Hz, C7-H) のプロトンに対する照射により 78.7 ppm (d) および 73.5 ppm (d) のシグナルがそれぞれシングレットに変化した。このことから〔8〕の 78.7 ppm を C-6 に, 73.5 ppm を C-7 に帰属した。したがって〔7〕の C-6, C-7 は〔8〕との比較により 80.3 ppm を C-6, 75.5 ppm を C-7 に帰属した。

〔7〕の 4 個の 3 級カービニール炭素 (C-5, C-9, C-10, C-16) によるシグナルは 79.8 (重複した 2 本), 81.2 および 81.9 ppm に観測された。C-9 位の水酸基の影響を受けないと考えられる〔7〕の C-5 および C-16 を〔6〕との比較から 79.8 ppm に帰属した。C-9 と C-10 の区別は〔7〕と〔8〕との比較により行った。すなわち〔8〕の C-9 は C14-OAc に対して γ 位に位置し,〔7〕の C-9 よりも低磁場側に現れると予想される。一方 C-10 はその影響をほとんど受けないと考えられる。以上のことから〔7〕および〔8〕における 81.9 および 82.6 ppm を C-9 に, 81.2 および 81.1 ppm を

C-10 に帰属した。

〔7〕の C-18, C-19 のメチル炭素シグナルは 20.6 および 21.7 ppm に現れていた。両者の区別は選択的デカップリング実験により行った。すなわち 1.36 (3 H, s, C18-H₃) および 1.66 ppm (3 H, s, C19-H₃) のプロトンに対する照射により 21.7 ppm (q) および 20.6 ppm (q) のシグナルがそれぞれシングレットに変化した。したがって前者を C-18, 後者を C-19 に帰属した。

〔7〕のアシル誘導体である P-J〔9〕および P-K〔10〕の炭素の帰属はアシル化シフト⁽⁵⁾を考慮して〔7〕との比較により行った。

- (1) 形井雅昭, 松島 保, 寺井忠正, 廻 治雄: 薬学雑誌, **95**, 778 (1975); M. Katai, M. Fujiwara, T. Terai and H. Meguri: *Chem. Pharm. Bull.*, **28**, 3124 (1980).
- (2) T. Ohta and H. Hikino: *Org. Magn. Resn.*, **12**, 445 (1979); N. Shirai, H. Nakata, T. Kaiya and J. Sakakibara: *Chem. Pharm. Bull.*, **28**, 365 (1980).
- (3) T. Masutani, K. Kawazu, K. Uneyama, S. Torii and J. Iwasa: *Agric. Biol. Chem.*, **43**, 631 (1979).
- (4) J. D. Roberts, F. J. Weigert, J. I. Kroschwitz and H. J. Reich: *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1338 (1970).
- (5) Y. Terui, K. Torii and N. Tsuji: *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 621.