62. 野々村 進： アリドオシ属の成分について (第3報) ダムナカンタルの構造

Susumu Nonomura : Chemistry of Damnacanthus Genus. III.
The Constitution of Damnacanthal.

(Pharmaceutical Faculty, University of Kumamoto)

前報でダムナカンタルの構造は、1-メトキシ-2-アルデヒド-3-オキシアントラヒノンと考えられることを報告した。この構造を更に確めるために次のような実験を行った。

先ずアルデヒド基の証明を試みた。ダムナカンタルにヒドロキシルアミンを作用させると容易にオキシムを生ず。同じ条件でアルデヒド基を有せざるアントラヒノン即ちアリザリン、クリソファン酸等にヒドロキシルアミンを作用させたがオキシムは生じないのでキノン核の他にアルデヒド基があることが判る。ダムナカンタルにヒドラジンヒドラートを作用せしむれば、容易にヒドラッションを生じ又冷時アニリンと研磨すればアニルを生じた。なおアルデヒド基特有の反応として Schmidt 反応を試みた。即ちダムナカンターに冷時濃硫酸中で窒化ナトリウムを作用せしめニトリルを得た。これをダムナカント酸ニトリルと呼ぶことにする。

以上の反応でアルデヒド基の存在は略々確実と考えられるので次に酸化反応を行った。ダムナカンタルを濃硝酸と加熱するとフタル酸を生じた。次にダムナカンタルのアルカリ性過酸化水素の酸化を行えるに Dakin 反応は起らずにアルデヒド基がカルボン酸になった。ダムナカンタルを 10%苛性ソーダに溶かし、3%過酸化水素水を 50° に保ちつつ加えたるに、重曹可溶のダムナカント酸、即ちメトキシ、オキシ、アントラヒノンカルボン酸を得た。これを水浴上、濃硫酸で餾化せるに Fp 231° のカルボン酸を得た。これはムンジスチンに記載された融点に一致するものである。ムンジスチンの合成は文献上既に報告されているがやや困難であるので混融するに至らなかったが、その証明法として氷酢中ブロムを加えて加熱し文献¹⁾の通りブルプロキサンチンジブロミドを生じた。これは合成せるブルプロキサンチンにブロムを作用せしめて得たブルプロキサンチンジブロミドと混融して一致する。

なおノルダムナカンタルオキシムを製し、これよりニトリルを経てムンジスチンを得んと試みたが、オキシムを無水酢酸と加熱したが量が少いたためニトリルを結晶状に得ず。止むなく油のまま濃硫酸で餾化し、油のまま 240° に加熱脱炭酸せしめ生ずる褐色の油をアセトンに溶かし、ペーパークロマト法にかけた。展開剤として 27%アンモニア水を飽和したブタノールを用いる柴田法の変法を試みたが明らかにブルプロキサンチンに一致するスポットを得た。東洋沔紙 No. 131 を用い、Rf 次の如し。Rubiadin (Rf 0.74), Damnacanthal (Rf 0.77), Nordamacanthal (Rf 0.27), Purpuroxanthin (Rf 0.64)。

元来上の反応は 2 個の水酸基間ニトリルの為立体障害にて、普通濃硫酸では餾化されない反応であるが、ペーパークロマトで検出する程度には反応が起きたことが判る。又前記のダムナカント酸ニトリルを 100%磷酸又は重硝酸で餾化せんと試みたが、やはり単一物質を得ず餾化困難である。よつて磷酸と加熱したるものを 240° に加熱脱炭酸せしめペーパークロマトにかけた所、同じくブルプロキサンチンのスポットを得た。

1) E. Schunck, H. Roemer : J. Chem. Soc. **33**, 424 (1878).

かくてこのニトリル酸化反応は極めて困難で単一結晶を得られなかつたが、而しこの事はニトリルが兩水酸基

の間にあつて立体障害を受けているためで、換言すればアルデヒド基が2位にあることを消極的に示す。紫外線吸収スペクトルの測定を島津分光器で行つた結果次の如し。

これを Briggs 等²⁾の吸収スペクトル曲線と比較するに 245~250 m μ の吸収は $-C_6H_4COR$ に基因するもの

で置換基のないベンゾール核の存在を示し、ダムナカンタルは有するもジェズナルはこれを欠く。次の 272~281 の吸収はアントラヒノン核の吸収である。次の 360 附近の吸収は $\alpha-OCH_3$ 1 個を有するものであるが、ダムナカンタル、ジェズナルの 380 は之に当たると考えられる。20 m μ 変長波長へずれるのはアルデヒド基の影響であろうか。400 m μ 以上に吸収を持つものは α 位に遊離水酸基を持つもので、ノルダムナカンタルとルビアジンはこれを有すが、ダムナカンタルとジェズナルはこれを欠くので α 位に水酸基はないと考えられる。

以上の実験に依り、ダムナカンタルはルビアジンのメチル基がアルデヒドに酸化され、 α 位がメチルエーテル化されたものである。これはダムナカントールが、ルシジン- α -メチルエーテル即ちルビアジンのメチル基がカルビノールに酸化され、 α 位がメチル化されたものと考えられることと共に、ルビアジン核が生体内で酸化されムンジステンに至る迄の途中の段階であることに興味がある。又植物界のアントラキノンをしてアルデヒドアントラヒノンの出現は、理論的に可能でありながら従来その例を見ないのに、安定なアルデヒドアントラヒノンが得られたことも興味があり、今後植物界に他のアルデヒドアントラヒノン類の出現も予期される。

本実験に当りペーパークロマト法につき御教示賜つた月田潔博士及び柴田承二博士に感謝し吸収スペクトル測定の方を煩わせる入谷信彦博士及び上野景平博士に感謝す。本実験の費用の一部は文部省科学研究費に仰いだ。

実 験 の 部

ダムナカンタルモノアセタートオキシム ダムナカンタルモノアセタート (Fp 191°) 0.2 g を 10 cc のエタノールに溶かし、0.1 g の塩酸ヒドロキシルアミンと 0.12 g の無水酢酸ソーダとより製せる酢酸ヒドロキシルアミンエタノール溶液を加え水浴上 1 時間加温、エタノールを留去し残渣をアセトンより再結晶、黄色針晶、Fp 268°. $C_{18}H_{18}O_6N$ 計算値 C 63.72, H 3.86, N 4.13, 実験値 C 63.82, H 4.18, N 4.81.

2) Briggs, Nicholls, Paterson: J. Chem. Soc. 1952, 1719.

ダムナカンタルメチラート ダムナカンタル 0.2 g をアセトンに溶解し、20 cc のニトロゾメチルウレタンより発生せしめたるジアゾメタンのエーテル溶液を加え3日間室温に放置、これを溶媒留去後メタノールより再結晶。黄色針晶、Fp 180~181°. $C_{17}H_{12}O_5$ 計算値 2 OCH₃ 20.95, 実験値 2 OCH₃ 20.30.

このものの元素分析値は後日の検討に待つ。

ダムナカンタルヒドラツオン ダムナカンタル 0.1 g を 10 cc のエタノールに溶かし、これに過剰の62%ヒドラジンヒドレート水溶液を加え、水浴上15分間加温、エタノールを留去し生ずる紫色の液を放置すれば黄褐色針晶を生ず。母液に水を加うれば更に同じ結晶を生ず。エタノールより再結晶すれば黄褐色針晶、270°以上に熱するも融けず、更に加熱すれば炭化分解す。 $C_{16}H_{12}O_4N_2$ 計算値 C 64.86, H 4.08, N 9.46, 実験値 C 64.48, H 4.31, N 10.06.

ダムナカンタルアニル ダムナカンタル 0.1 g を時計皿にとりアニリン 1 cc を加え研磨し1時間放置。赤変し粥状の結晶となる。これにエーテルを加え難溶の結晶を汙過して集め、アセトンより再結晶、黄色針晶、Fp 220°. $C_{22}H_{15}O_4N$ 計算値 C 73.94, H 4.23, N 3.92, 実験値 C 73.30, H 4.23, N 4.02.

ダムナカンタルの Schmidt 反応 **ダムナカント酸ニトリルの生成**：ダムナカンタル 2 g を 60 g の濃硫酸に溶かし、7~10° に保ち攪拌しつつ 0.5 g の窒化ナトリウムを1時間かかつて加える、なお30分間室温で攪拌し、これを氷にあげ生ずる沈澱をアセトンより再結晶し最後にベンゾールアセトン混液より再結晶、黄色針晶、Fp 270°. エーテルアセトンにやや易溶、ベンゾールに難溶。 $C_{16}H_9O_4N$ 計算値 C 68.82, H 3.25, N 5.02, 実験値 C 68.51, H 3.27, N 4.64.

ダムナカンタルの硝酸酸化 ダムナカンタル 1 g に比重 1.38 の濃硝酸を加え直火で煮沸を続け、最後に水を加え煮沸して硝酸を逐い、水浴上蒸発乾固、生ずる無色の結晶の部分を一度重曹に溶解、汙過、酸性とし、エーテルでふりエーテルを留去し残渣を水より再結晶。Fp 210°. フタル酸と混融するに一致す。

ダムナカンタルのアルカリ性過酸化水素に依る酸化 **ダムナカント酸の生成**：ダムナカンタル 1.5 g を 10%苛性ソーダ 100 cc に溶かし、40~50° を保ちつつ 100 cc の 3%過酸化水素水を加う。暗紅色の液が明紅色となり粘度小さくなる。これを希硫酸で酸性にしエーテルで振り、一度重曹溶液に転溶せしめ、重曹液を酸性にし再びエーテルで振る。エーテルを留去しエタノールより再結晶すると黄色針晶、アセトンより再結晶した時は薄い板状晶、Fp 222° (ダムナカント酸と命名)、得量 0.12 g. $C_{16}H_{10}O_6$ 計算値 C 64.43, H 3.38, OCH₃ 10.40, 実験値 C 64.52, H 3.32, OCH₃ 10.80.

ダムナカント酸の鹼化 **ムンジスチンの生成**：前記のダムナカント酸 0.1 g を 20 cc の濃硫酸と共に水浴上1時間加温、これを氷にあげエーテルで振り、エーテル溶液を重曹でふつて転溶せしめ、重曹液を酸性とし再びエーテルで振り、エーテル溶液を濃縮、橙黄色針晶を析出。これを氷酢酸より再結晶、Fp 230~231° の橙色針晶、これはムンジスチンである。この結晶の氷酢酸溶液にブロムを加え直火で加熱し、水を加えて濃縮放置するに黄褐色針晶を生ず。氷酢酸より再結晶 Fp 220~225°. 合成のブルプロキシサンチンジブロミドと混融し下を見降す。

ダムナカンタルの濃アルカリ処理後過酸化水素による酸化 **ブルプロキシサンチンの生成**：ダムナカンタルを先ず 30%苛性カリに加熱鹼化後、水で 10%苛性カリになるよう希釈後過酸化水素を加え、酸化したるに、ムンジスチンは直ちに分解するものの如く結局ブルプロキシサンチンを得。Fp 262°. 合成ブルプロキシサンチンと混融するに一致す。 $C_{14}H_5O_4$ 計算値 C 70.00, H 3.36, 実験値 C 70.44, H 3.68.

ノルダムナカンタルオキシム ノルダムナカンタル 0.1 g をダムナカンタルアセタートオキシムの製法と同様にオキシム化せるに黄褐色結晶を得。アセトンより再結晶。Fp 245~246°. $C_{15}H_9O_5N$ 計算値 C 63.61, H 3.20, N 4.95, 実験値 C 64.19, H 3.68, N 4.62.

熊本大学薬学部

Summary

Oxime, hydrazone, and anil of damnacanthal (I) were prepared in order to confirm the presence of an aldehyde group in (I). Schmidt reaction of (I) gives damnacanthic nitrile (II) and oxidation of (I) with alkaline H₂O₂ yields damnacanthic acid, which was derived to purpuroxanthin dibromide through munjistin. Saponification of (II) was difficult due to steric hindrance but it was converted to purpuroxanthin and confirmed by paper chromatography. Conversion of nordamnacanthal oxime to the nitrile and its saponification was difficult but it was also converted to purpuroxanthin and confirmed by paper chromatography. It was concluded from the measurement of ultraviolet absorption spectrum of (I) that it is 1-methoxy-2-formyl-3-hydroxyanthraquinone.

(Received January 13, 1955)