UDC 547.913 : 582.662

竹本常松, 中島 正: アリタソウの精油成分 (第5報)

アリタソンの構造研究 その 2*

Tsunematsu Takemoto and Tadashi Nakajima: Studies on the

Essential Oils of *Chenopodium ambrosioides*. V.

On the Structure of Aritasone. (2).

(Pharmaceutical Faculty, University of Osaka**)

Infrared spectra of structurally known pinocamphone (II), 2-methylenecyclohexanone dimere (III), 2-methylcyclohexanone (IV), and 2-ethylcyclohexanone (V) and that of aritasone were compared at $\nu_{C=O}$, and it was concluded that the structure of aritasone, considered to be a dimer of pinocamphone, would be more appropriately represented by (Ib) than (Ia). In this case, the ring with the carbonyl in (Ib) would be in chair form and the bond of the carbonyl and ether is assumed to be in coplanar direction.

(Received July 8, 1957)

著者等¹⁾はさきに aritasone の赤外線吸収スペクトルの $\nu_{C=O}$ が正常の位置から短波長部へ移動している点を重視し, カルボニル基に対して α -位の炭素原子にエーテル結合の存在を想定し, 従つて aritasone の構造を (Ia) よりも (Ib) で表わす方が妥当であろうとした. その後 chart. 1 に掲げるような化合物の赤外線吸収スペクトルを比較検討し, 上記推定の裏付けとなるような知見を更に追加し得た.

Chart 1.

Table I.

	Aritasone	Pinocamphone (II)	Dipinocamphone (III) (m.p. 78~79°)	Dipinocamphone (III) (m.p. 121°)
$\nu_{C=O}$	5.80	5.86	5.86†	5.87
$\nu_{C=C}$	5.93	—	—	—
ν_{C-O-C}	near 8.7	—	—	—

†) steric な影響で Nujol では 2 個の band となるので, クロロホルム溶媒で測定した.

* 竹本常松, 中島 正: 邦産植物の薬用資源的研究 (第 24 報) (T. Takemoto and T. Nakajima: Studies on the Medical Uses of Indigenous Plants. XXIV. として要旨は日本薬学会近畿支部例会 (1956 年 2 月) 発表.

** Hotarugaike, Toyonaka, Osaka-fu.

1) 竹本, 中島: 本誌 75, 1036(1955).

*** Table I に示すように 2 個の異性体が分離されている (竹本, 中島: 未発表).

Table I に示す如く, aritasone に於いては $\nu_{C=O}$ は 5.80μ にあり, これに対応する pinocamphone (II) および dipinocamphone (III) に於いては $\nu_{C=O}$ は $5.86 \sim 5.87 \mu$ にあり, 明らかに $0.06 \sim 0.07 \mu$ だけ短波長部への移動が認められる.

また aritasone の構造推定に当り重要な模型となつた 2-methylenecyclohexanone の二量体 (IV) の構造はすでに Mannich²⁾ により決定されているが, 著者らもこれを合成し, その赤外線吸収スペクトルを測定した結果 Table II に示す如くその $\nu_{C=O}$ は 5.82μ にあり, これに対応する 2-methylcyclohexanone (V) あるいは 2-ethylcyclohexanone (VI) の $\nu_{C=O}$ は何れも 5.87μ にあり, 0.05μ だけ短波長部への移動が認められる.

Table II.

	Dimere of 2-methylene- cyclohexanone (IV)	2-Methylcyclohexanone (V)	2-Ethylcyclohexanone (VI)
$\nu_{C=O}$	5.82	5.87	5.87
$\nu_{C=C}$	5.90	—	—
ν_{C-O-C}	near 8.7	—	—

一般にカルボニル基に対して α -位の炭素原子に電子親和力の大きな原子または基 X が結合した場合 $\nu_{C=O}$ は正常のものより多少短波長部へ移動することが知られており, しかも立体的には椅子型 6 員環のカルボニル基と C-X 結合が coplanar の場合に限りこの効果があらわれるとされている³⁾. このような事実から考えて, aritasone および 2-methylenecyclohexanone の二量体の $\nu_{C=O}$ の短波長部への移動はカルボニル基に対して α -位の炭素原子にエーテル結合が存在することによる効果としても不当ではないと考えられる. 従つて著者らは 1-pinocarovone の二量体である aritasone の構造として考えられる (Ia) および (Ib) 二式のうち (Ib) を優先的に採用するに至つたのである. この場合 aritasone および 2-methylenecyclohexanone の二量体の立体構造では, カルボニル基を有する環は椅子型であり, カルボニル基とエーテル結合の方向は coplanar の関係にあると考えられる.

本研究に当り, 赤外線吸収スペクトル測定にのたをとり, なお適切な助言を与えられた大阪市立大学理工学部赤外分析室の方々に深謝する. また元素分析を実施された武田薬品工業株式会社研究所の方々並びに本学部福田穰講師に併せて感謝する.

実 験 の 部

Dimer of 2-methylenecyclohexanone (IV) Mannich²⁾ の方法にしたがつて合成, 無色の液体, bp_{14} $160 \sim 161^\circ$. $[\alpha]_D^{20} \pm 0^\circ$, d_4^{20} 1.071, n_D^{20} 1.5083. $C_{14}H_{20}O_2$ 計算値 C 76.32, H 9.15, 分子屈折値 61.44, 実験値 C 76.26, H 9.10, 分子屈折値 61.35. semicarbazone: メタノールから再結晶, 無色針状結晶, mp 211° (decomp). $C_{15}H_{23}O_2N_3$ 計算値 N 15.15, 実験値 N 15.51.

2-Methylcyclohexanone (V) Sen 等⁴⁾ の方法に準じて, 2-formylcyclohexanone⁵⁾ にヨードメチルを作用させて合成, 無色の液体, bp 163° , bp_{34} $69 \sim 71^\circ$. $d_4^{12.5}$ 0.9385, $n_D^{12.5}$ 1.4510. $C_7H_{12}O$ 計算値 C 74.95, H 10.78, 分子屈折値 32.34, 実験値 C 75.23, H 10.79, 分子屈折値 32.18. semicarbazone: メタノールから再結晶, 無色細針状結晶, mp 191° (decomp). $C_8H_{15}ON_3$ 計算値 N 24.83, 実験値 N 24.89.

2-Ethylcyclohexanone (VI) 2-formylcyclohexanone にヨードエチルを作用させて合成, 無色の液体 bp_{16} $72 \sim 74^\circ$. d_4^{20} 0.9172, n_D^{20} 1.4472. $C_8H_{14}O$ 計算値 C 76.14, H 11.18, 分子屈折値 36.96, 実験値 C 75.68, 75.82, H 11.59, 11.79, 分子屈折値 36.77. semicarbazone: メタノールから再結晶, 無色細柱状結晶, mp 163° (decomp). $C_9H_{17}ON_3$ 計算値 N 22.93, 実験値 N 23.11.

大阪大学薬学部

2) C. Mannich: Ber. 74, 557(1941).

3) L. J. Bellamy: "The Infrared Spectra of Complex Molecules" 120~122. (1594) acetophenone の $\nu_{C=O}$ は 5.94μ にあるが, ω -phenoxyacetophenone では $5.88 \sim 5.89 \mu$ となつており, $0.05 \sim 0.06 \mu$ だけ短波長部へ移動している [山口: 赤外ラマンスペクトル討論会発表 (1955)].

4) H. K. Sen, K. Mondal: J. Indian Chem. Soc. 5, 623(1929).

5) W. Borsche: Ann. 377, 84(1910).