UDC 547.659.6 : 582.998

143. 刈米達夫**, 福井富次郎, 尾本敏寿***: ミブヨモギ *Artemisia monogyna*

WALDST. et KIT. の成分 (第 5 報*)

Monogynin の構造

Tatsuo Kariyone,** Tomijiro Fukui, and Toshikazu Omoto***: Constituents of *Artemisia monogyna* WALDST. et KIT. V. Structure of Monogynin.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto,** and Research Laboratory, Nippon Shinyaku Co., Ltd.***)

Selenium dehydrogenation of monogynin, $C_{15}H_{20}O_3$, (m.p. 138° , $[\alpha]_D^{13.5} -164^\circ (CHCl_3)$, oxime, m.p. $201 \sim 202^\circ$ (decomp.)) affords 1-methyl-7-ethylnaphthalene and 1-methyl-7-ethyl-2-naphthol, and hydrogenation of monogynin gives α -tetrahydrosantonin by absorption of 1 mole of hydrogen. From these results, the empirical formula (A) is given to monogynin but the position of the double bond is still unknown.

(Received September 17, 1957)

著者等はさきにミブヨモギ *Artemisia maritima* L. (嘗て本植物にあてた *A. monogyna* WALDST. et KIT. の学名は川谷¹⁾により訂正された) より 2 種の新ラクトン体 monogynin $C_{15}H_{20}O_3$ mp 138° 及び mibulactone $C_{15}H_{22}O_4$ mp $228 \sim 229^\circ$ を得た事を報告し²⁾, 次いで mibulactone の基本骨格とその反応基について報告した³⁾. 今回は monogynin に関し二, 三の知見を得た.

monogynin は冷時アルカリに溶解しないがエタノール性カリにより鹼化を受け酸性にすれば原物質を回収しラクトン環の存在がわかる. 氷酢溶液中で容易に $KMnO_4$ を脱色し不飽和性を示す. monogynin は oxime mp $201 \sim 202^\circ$ (decomp) を生じ, その分子内に少くも 1 個の carbonyl 基を有する事が判る. monogynin はセレン脱水素反応により picrate mp $94 \sim 95^\circ$ を与える炭化水素少量と, mp $90 \sim 91^\circ$ の picrate と mp 107° のフェノール性物質を得た. 前者は alantolactone のセレン脱水素により得た 1-methyl-7-ethylnaphthalene の picrate mp 95° と混融して 1-methyl-7-ethylnaphthalene である事を確認した. 後者はサントニンのセレン脱水素により得られるフェノール性物質 mp $90 \sim 91^\circ$, picrate 107° に一致した. このフェノール性物質はサントニンの構造よりして 1-methyl-7-ethyl-2-naphthol と推測する. 従つて monogynin はセレン脱水素反応により核間

メチル基の離脱とラクトン環の脱炭酸を考えると santonin 同様 eudalene 核を有するセスキテルペン系ラクトン体である事が明らかである. そして carbonyl 基の位置は C_3 位と想像される.

monogynin は氷酢溶液中酸化白金の存在下に水素 1 mol を吸収するが, 還元成績体は粘稠なるシロップ状物質である. これを長く放置すると少量の結晶を生じ, この結晶を oxime とし精製するとサントニンの還元成績体 α -tetrahydro- α -santonin の oxime と一致する. またこの dihydro 体の oxime を formalin と塩酸で分解するとケトン体に戻るがこの化合物は α -tetrahydro-

* 前報 (第 5 報は第 4 報の誤り).

** Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

*** Nishinosho, Kadoguchi-cho, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto.

1) 本誌: 72, 721(1952).

2) 本誌: 68, 270(1948).

3) 本誌: 69, 310(1949).

α -santonin⁴⁾ と比較すると混融試験, 種々の物理恒数がよく一致して同一物質である事を確認した. 更にその二重結合の位置を決定せんとしたが試料不足のため研究続行不可能となつた. 比較のため文献既知の 1,2- 及び 4,10-dihydrosantonin と monogynin との物理恒数は次の如くで monogynin と一致するものは得られなかつた.

	m.p. (°C)	Rotation
Monogynin	139	$[\alpha]_D^{15.5} - 164.3^\circ$
1,2-Dihydrosantonin ⁵⁾	97	$[\alpha]_D^{10} + 69.5^\circ$
α -4,10-Dihydrosantonin ⁶⁾	139~140	$[\alpha]_D^{25} + 1.74^\circ$
γ -4,10-Dihydrosantonin ^{5,6)}	156~157	$[\alpha]_D^{10} - 22.7^\circ$

Monogynin (A)	1,2-Dihydrosantonin (B)	α - and γ -4,10-Dihydrosantonin (C)

終に元素分析を施行せられた京大薬学科岩田秀子, 中江美保子, 猿渡ミツエの諸氏並びに旋光度測定の日新薬株式会社試験課の諸氏に謝意を表すると共に研究試料の便宜を与えられた日新薬株式会社に深謝する.

実 験 の 部

Monogynin oxime monogynin 0.3 g を無水 AcONa と $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ と共に EtOH 中 1.5 時間加熱し反応物を EtOH より再結晶. mp 201~202°(decomp). $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ 計算値 C 68.44, H 7.98, N 5.32, 実験値 C 68.31, H 7.81, N 5.20.

Monogynin の Se 脱水素 monogynin 2 g を粉末 Se 2 g とよく混和し 280~300° に約 6 時間加熱すると無色の油状物が還流するに至る. なお 3 時間加熱を続け冷後 Et_2O で抽出. Et_2O 溶液を 1% NaOH にて洗浄するとアルカリ液は螢光ある褐色を呈す. Et_2O 溶液より溶媒を去り減圧蒸留すると bp₁₂ 120~155° (浴温) の留出物を得る. これを更に金属 Na 上で蒸留して bp₁₅ 120~140° (浴温) の留分を得る. その picrate を作り MeOH より再結晶すると mp 94~95° の黄色針状品を得る. alantolactone の Se 脱水素により得た 1-methyl-7-ethylnaphthalene の picrate mp 95° と混融して融点降下せず. さきの螢光あるアルカリ溶液も酸性とし Et_2O で抽出し, Et_2O 液より黄褐色の油状物を得てこれを減圧蒸留して bp₄ 110~160° (浴温) の留分を氷冷すると結晶化する. これを EtOH より再結晶すれば mp 90~91° の鱗片状品を得. picrate (橙色) mp 107°. 本物質はサントニンの Se 脱水素により得られるフェノール性物質 mp 90~91° picrate mp 107° と混融して融点降下せず.

サントニンの Se 脱水素 サントニン 10 g 粉末 Se 20 g をよく混和し 280~300° に計 40 時間加熱反応させる. 反応物を Et_2O 抽出し Et_2O 液を Na_2CO_3 で洗浄し, 次いで 3% NaOH と振盪し, Et_2O 液より得た油を減圧蒸留して bp₁₀ 130~145° の油状物を得た. picrate mp 118° の針状品 (赤色), さきの NaOH 溶液は螢光を有し酸性で Et_2O 抽出して褐色油状物を得る. これを蒸留して bp₁₀ 145~160° (浴温) の留分を放置すると結晶化する. これを石油エーテルより再結晶すると mp 91~92° の鱗片状品となる. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$ 計算値 C 83.87, H 7.53, 実験値 C 83.36, H 7.75. picrate mp 107° 橙色針状品.

Monogynin の水素添加 monogynin 1 g を氷酢 20 cc に溶解し PtO_2 0.1 g を加え接触還元すると H_2 約 85 cc (8°, 762 mmHg) を吸収. これより得られる粘稠物を長く放置すると一部結晶する. 少量の Et_2O を加え速やかに濾過して MeOH 及び水より反覆再結晶して mp 134~140° の鱗片状品を得る. これを $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ と AcONa とで oxime とし MeOH より再結晶して mp 224~225° の結晶を得る. サントニンより得た α -tetrahydrosantonin oxime mp 224~225° と混融して融点降下せず. 更にこれを formalin と HCl に溶解し暫時攪拌すると鱗片状品が析出して来る故これを濾取し, MeOH 及び水より再結晶して mp 154~155° の α -tetrahydrosantonin を得.

京都大学医学部薬学科, 日新薬株式会社研究所

4) 三橋: 本誌 70, 711(1950).

5) 1,2- 及び γ -4,10-dihydrosantonin の合成法については別に報告する (柳田, 稲山, 刈米, 福井, 尾本).
cf. J.C. Banerjee, D.H.R. Barton, R.C. Cookson: J. Chem. Soc. 1957, 5041.

6) Yanagita, Tahara: J. Org. Chem. 20, 959(1955).