UDC 547.914:582.476

213. 近藤民雄, 須田元茂, 手島睦子: スギ樹脂成分の研究 (第2報^{*1}) フェノール
性および中性成分 その2 新フェノール性ダイテルペン
Cryptojaponol について

Tamio Kondo, Motoshige Suda, and Mutsuko Teshima: Studies on Exuded
Resin of *Cryptomeria japonica* D. DON. II. On the Phenolic
and Neutral Components. (2). On a new
Phenolic Diterpene, Cryptojaponol.

(Faculty of Agriculture, Kyushu University^{*2})

From cryptomeria resin, a phenolic diterpene, $C_{21}H_{30}O_3$, m.p. 204~205°, $[\alpha]_D^{25}$ 25.3° has been newly obtained. It was named cryptojaponol, which provided one each of methoxyl, carbonyl and phenolic hydroxyl group.

An investigation on the location of the reciprocal functional groups suggested a presentation of (V) as a presumptive structure.

(Received October 30, 1961)

前報^{*1} でスギ樹脂から mp 204~205° 針状晶が得られることを報告した。スギ樹脂を水蒸気蒸留にかけて留出物を除き、エーテルに溶かし、1% 炭酸ナトリウム, 1% 水酸化ナトリウムで振り出して得られる中性部を常法のようにけん化し、酸化アルミニウムの長柱を石油エーテルで展開し、溶離する油状物を減圧蒸留, 200~240°/0.3 mm Hg のフラクションをメタノールに溶解放置すると結晶析出, メタノールより再結, mp 204~205°, 収量 0.15~0.05%, 本物質はエーテル, ベンゼンに易溶, 無色針状晶, $C_{21}H_{30}O_3$, $[\alpha]_D^{25}$ +25.3° (c=1, $CHCl_3$), UV λ_{max}^{EtOH} mμ (log ε): 230 (4.14), 274 (4.17), 318 (3.47), λ_{max}^{NaOH} : 258 (4.29), 298~300 (3.84), 380 (3.17) メトキシ基 1 個を持ち, アルカリ性で観察される UV の max のずれ, IR cm^{-1} (KBr): 1600, 1560, 1475 から, 共存する sugiol, xanthoperol^{*1} と同様, cryptophenolic diterpene の 1 種と推定され, 新物質と考えられるので cryptojaponol と命名した。

monoacetate, mp 166~168°, monobenzoate, mp 189~190° を与えるが, ジアゾメタンあるいはジメチル硫酸と炭酸カリウムでメチル化を試みても原物質の回収に終わる。ジメチル硫酸とメタノール性カリウムによって始めて油状の monomethyl ether を与えるので, 1 個存在するフェノール性水酸基は立体障害を受けている。フェノール性水酸基を有することは monoacetate の UV λ_{max}^{EtOH} mμ (log ε): 265 (4.08) から支持される。oxime, mp 163~164.5°, 2,4-dinitrophenylhydrazon, mp 173~175° を与えるので, カルボニル基が 1 個存在する。

したがって cryptojaponol の 3 個の酸素は, メトキシ基, カルボニル基, フェノール性水酸基各 1 個として説明される。

テトラニトロメタン反応は強陽性であるが, バラジウム炭あるいは酸化白金-酢酸で水素を吸収しないので, 芳香核以外の孤立不飽和結合は存在しないものと思われる。分子式から共存する sugiol などと同様の骨格を有する tricyclic phenolic diterpenoid の 1 種と推定される。このことは IR cm^{-1} : 1392, 1378, 1172, 1143, 950 (isopropyl 基), 1215, 1185 (*gem*-dimethyl 基) から支持される。カルボニル基の吸収は 1680 cm^{-1} で sugiol (1634 cm^{-1}), xanthoperol (1656, 1709 cm^{-1}) と同様, 芳香核に共役しているものと考えられる。monoacetate を少量の過塩素酸の存在で酸化白金-酢酸で水添すれば, 2 mol の水素を吸収して desoxycryptojaponol acetate, $C_{23}H_{34}O_3$, mp 156~158° を与えることから¹⁾ このカルボニル基がベンジル炭素上にあるとする推定は支持される。cryptojaponol を $NaBH_4$ あるいは $LiAlH_4$ で還元して得られる dihydrocryptojaponol,

*1 第1報: 本誌 79, 1298(1959).

*2 Hakozaiki, Fukuoka.

1) K. W. Rosenmund, E. Karg: Chem. Ber. 75, 1850(1942).

$C_{21}H_{32}O_3$, mp 164~165° に 5% エタノール性硫酸を作用させると, 粘稠物が得られる. これをアセチル化すると $C_{21}H_{28}O_2(Ac)$, mp 116~118° を与える. 上記の結果から明らかなように還元によって新生した水酸基はベンジル炭素上にあり, 容易に脱水を受けて anhydro-dihydrocryptojaponol に変じたものと解釈される. したがって結晶状に得られる mp 118~119.5° のアセチル化物を酸化白金-酢酸で水添すると 1 mol の水素を吸収して, 前記 desoxycryptojaponol acetate mp 156~158° を与えるはずであり, 実際にも実験の部に記載するように, このものが得られ, 混融によって確認した.

したがって cryptojaponol のカルボニル基は sugiol, xanthoperol と同様に C_9 に存在する.

メトキシル基が 1 個存在することは前述したが, 他の酸素官能基との相互位置を知るため, 脱メチル化を試みた. まず同じようにメトキシル基を持ったダイテルペン, quassin²⁾ の脱メチル化条件 (酢酸中濃塩酸, 還流³⁾) を試みたが原物質を回収したにとどまった. したがって β -ジケトン型のエノール性メトキシル基は存在しないものと思われる. ついでピリジン・塩酸塩による脱メチル化を行ない, desmethylecryptojaponol, $C_{20}H_{28}O_3$, mp 192~194° が得られた. このもののメタノール溶液は塩化鉄液により深緑色を, これに炭酸ナトリウムを加えると紫紅色を呈し, 明瞭な ortho-diphenol 反応を示す. したがって, もともと存在していたフェノール性水酸基と新生した水酸基とは芳香核上隣接して存在している. desmethylecryptojaponol はベンゼン中塩化アルミニウムを作用させても得られるし, $C_{24}H_{32}O_5$, mp 185~186.5° の diacetate を与える. またジアゾメタンによってメチル化すれば cryptojaponol に復帰する.

dehydroabietic acid, dehydroabietonitrile はベンゼン中塩化アルミニウムの作用によって, isopropyl 基を離脱する^{4,5)} が, cryptojaponol では脱メチル化のみを受ける. 実験の部に示すように sugiol を同様処理しても定量的収量で原物質を回収するから, これは隣接する水酸基の影響と考えられる. このため塩化アルミニウムの脱メチル化作用を考慮すると cryptojaponol の isopropyl 基に水酸基, またはメトキシル基が隣接しているものと推定される. したがって C 環における水酸基, メトキシル基, isopropyl 基は相互に隣接して存在する. 前述のようにフェノール性水酸基は立体障害を受けているが, C 環におけるこのような障害は isopropyl 基に隣接するか, C_{12} の angular methyl 基にもとづくかのいずれかであろう. isopropyl 基に隣接した場合, C 環における各置換基の相互配列の可能性は限定され, Chart 1 の (I)~(IV) である. これらのうち sugiol と同

Chart 1.

- 2) Z. Valenta, A.H. Gray, S. Papadopoulos, C. Podesva : Tetrahedron Letters **20**, 25(1960).
- 3) E. London, A. Robertson, H. Worthington : J. Chem. Soc. **1950**, 3431.
- 4) M. Ohta, L. Ohmori : Pharm. Bull. (Tokyo) **5**, 91(1957).
- 5) E. Werkert, B.G. Jackson : J. Am. Chem. Soc. **80**, 211(1958).

様 6-hydroxy-7-isopropyl 型 (I) とは Table I の UV, 特にアルカリ時のそれから考えられない. このことは sugiol のメチル化をジアゾメタンによって行ない得る点⁶⁾ から支持される. totatol と同様 7-hydroxy-8-isopropyl 型 (II) も否定される. totatol のメチル化は容易でないが⁷⁾, UV は中性, アルカリ性時変化なしとされている⁸⁾ からである. したがって (III) および (IV) 式が残される. 一方 angular methyl 基の立体障害を受けた 5-hydroxy-6-methoxy-7-isopropyl 型 (V) とともに可能な構造式は 3 個 (III, IV, V) が考えられるが, イソブレン法則および sugiol, xanthoperol との共存などから (V) 式の可能性が最も大きいと推定される.

Table 1. UV data of phenolic diterpenes

(1) In neutral solution

Compound	$\lambda_{\max}$ m μ (log ϵ)		
Cryptojaponol	318 (3.47)	274 (4.16)	230 (4.14)
Sugiol	~304 (3.92)	283 (3.99)	232 (4.08)
Nimbiol		286 (4.11)	231 (4.06) ⁹⁾
Totatol		280~285 (3.29)	⁸⁾

(2) In alkaline solution

Compound	$\lambda_{\max}$ m μ (log ϵ)			
Cryptojaponol	~380 (3.69)	~300 (3.84)	258 (4.29)	230 (4.14)
Sugiol		346	251	¹⁰⁾
Nimbiol		344	251	¹⁰⁾

実 験 の 部

Cryptojaponol スギ脂を水蒸気蒸留して留出物を除き, Et₂O 溶液とし, 1% Na₂CO₃, 1% NaOH で振出除去, 得られる中性部を 5% EtOH 性 KOH でけん化, AcOEt で振出したものを Al₂O₃ を通し, 石油エーテルで溶離, 油状物を真空蒸留し, 200~240°/0.3 mm Hg (主留分 210~225°/mm Hg) のフラクションを集め, MeOH に溶解放置, 結晶析出, MeOH より再結, 無色針状晶, mp 204~205°, 収量 0.15~0.05%. C₂₁H₃₀O₃ Anal. Calcd. C 76.39, H 9.09, OCH₃ 9.39. Found C 76.27, H 9.08, OCH₃ 9.27. $[\alpha]_D^{25} + 25.3^\circ$ (c=1, CHCl₃). UV $\lambda_{\max}^{EtOH}$ m μ (log ϵ): 230 (4.14), 274 (4.17), 318 (3.47), $\lambda_{\max}^{NaOH}$: 258 (4.29), 298~300 (3.84), 380 (3.17), IR $\lambda_{\max}^{KBr}$ cm⁻¹: 3420, 2960~2860, 1680, 1600, 1475, 1425, 1640, 1392, 1378, 1172, 1143, 950, 1215, 1185, 1324, 1255, 877, 884.

monoacetate: ピリジンと Ac₂O で調製, EtOH より再結, 無色プリズム, mp 166~168°, C₂₃H₃₂O₄ Anal. Calcd. C 74.19, H 8.60. Found C 74.28, H 8.35. $[\alpha]_D^{25} + 34.1^\circ$ (c=0.92, MeOH). UV $\lambda_{\max}^{EtOH}$ m μ (log ϵ): 265 (4.08).

monobenzoate: ピリジンと BzCl で調製, ベンゼン, EtOH 溶液から再結晶, mp 189~190°. C₂₈H₃₄O₄ Anal. Calcd. C 77.41, H 7.83. Found C 77.47, H 8.15.

monomethyl ether: ジアゾメタンおよび Me₂CO 中 Me₂SO₄ と K₂CO₃ によりメチル化を試みたが, いずれも原物質の回収に終わった. 温 MeOH に全溶させ, Me₂SO₄ と 30% KOH とを交互に滴下して反応させ, 生成物を Et₂O にとり, Al₂O₃ を数回通して精製, 淡黄油状物. C₃₂H₃₂O₃ Anal. Calcd. C 76.70, H 9.36. Found C 76.61, H 9.50.

monooxime: ピリジンにとかし, NH₂OH·HCl と AcONa とで調製, aq EtOH より再結, mp 163~164.5°. C₂₁H₃₁O₃N Anal. Calcd. C 73.04, H 8.97, N 4.05. Found C 72.87, H 8.70, N 4.03.

mono-2,4-dinitrophenylhydrazone: EtOH 溶液として調製, ベンゼン・EtOH の混液より再結晶, 赤色結晶, mp 173~175°. C₂₇H₃₄O₆N₄·½H₂O Anal. Calcd. C 62.42, H 6.74. Found C 62.12, H 7.00.

Monoacetyl desoxycryptojaponol 上記 monoacetate mp 116~118° を AcOH に溶かし, 数滴の HClO₄ を加え, PtO₂ 下に水添, H₂ 吸収量 2.1 mol. 生成物を Et₂O にとり Al₂O₃ を通し, MeOH から再結, mp 156~158°. C₂₄H₃₄O₃ Anal. Calcd. C 77.09, H 9.49. Found C 77.18, H 9.50. $[\alpha]_D^{25} + 37.0^\circ$ (c=0.70, MeOH). UV $\lambda_{\max}^{EtOH}$ m μ (log ϵ): 269 (2.94), 277 (2.96).

Dihydrocryptojaponol 1) 無水 Et₂O 中 LiAlH₄ と約 2 hr 還流, 生成物を Et₂O・石油エーテル混液か

6) 福井, 近森: 本誌 59, 124(1939).

7) W.F. Short, H. Strombery: J. Chem. Soc. 1937, 516.

8) W.F. Short, H. Wang: *Ibid.* 1951, 2979. 9) R. Hodges, R.A. Raphael: *Ibid.* 1960, 50.

10) P. Sengupta, S.N. Choudhuri, H.N. Khastgir: Tetrahedron 10, 45(1960).

ら再結, 物質が不安定なため, 加温をさける. 板状晶 mp 163~165°. $C_{21}H_{32}O_3$ Anal. Calcd. C 75.90, H 9.63. Found C 76.01, H 9.50.

2) EtOH 中 $NaBH_4$ の EtOH 溶液, 5% NaOH 数滴を加えて反応. Et_2O ・石油エーテル混液から再結晶. mp 162~164°, 上記物質と混融して降下しない.

Monoacetyl anhydro-dihydrocryptojaponol 上記 dihydro 体を 5% EtOH 性 H_2SO_4 と 0.5 hr 還流. Et_2O 溶液として Al_2O_3 を通したが淡黄色粘稠物, 常法によって Ac 化, MeOH より再結晶, プリズム, mp 118~119°. $C_{23}H_{32}O_3$ Anal. Calcd. C 77.53, H 8.98. Found C 77.41, H 8.97. UV λ_{max}^{MeOH} $m\mu$ (log ϵ) 275 (4.07). 本物質を PtO_2 -AcOH で水添. H_2 吸収量 1.0 mol. Me_2CO ・MeOH から再結晶, mp 156~157°. 上記 desoxycryptojaponol monoacetate と混融して降下しない.

Desmethylocryptojaponol 1) 4 倍量のピリジン・HCl 塩とともに 210°, 2 hr 還流後, Et_2O にとり, aq MeOH より反復再結晶, 灰白色結晶性粉末. mp 192~194°C. $C_{20}H_{28}O_3$ Anal. Calcd. C 75.91, H 8.92. Found C 76.04, H 8.85. UV λ_{max}^{MeOH} $m\mu$ (log ϵ): 252 (4.35), 289 (4.98). その MeOH 溶液は $FeCl_3$ で深緑色を, これに aq Na_2CO_3 を添加すれば赤紫色を呈する.

diacetate: ピリジンと Ac_2O により調製, MeOH から再結, mp 185~186.5°. $C_{24}H_{32}O_5$ Anal. Calcd. C 71.97, H 8.05. Found C 72.14, H 8.12.

cryptojaponol: Et_2O 溶液として, ジアゾメタンの Et_2O 溶液を加え, 1 夜放置, 留去, MeOH より再結, mp 203~204°, cryptojaponol と混融して降下しない.

2) 無水ベンゼンにとり, 5 倍量の $AlCl_3$ を加え, 60~70°, 2 hr 後 Et_2O を加え, dil HCl ついで水洗後, 1% NaOH で振出, 酸性とし, ふたたび Et_2O に転溶, aq MeOH より再結晶, mp 192~194°, ピリジン・HCl 塩によるものと混融降下しない.

Sugiol にベンゼン中 $AlCl_3$ の作用 sugiol 100 mg を無水ベンゼンに温時溶解, $AlCl_3$ 500 mg とともに 70°, 2 hr dil HCl を加え, Et_2O 抽出, 水洗, Na_2SO_4 乾燥, 溶媒留去, 収量 100 mg, ピリジン・ Ac_2O で Ac 化, MeOH より再結 mp 160~161°, sugiolacetate と混融降下しない.

本研究に際し, 材料採取の便宜を与えられた本学粕屋演習林, 熊本営林局玖珠営林署長 波多野文雄氏, 当研究室 田中昌伸氏に深謝します. 研究費の一部は文部省科学研究費(総合研究, 松柏類および近縁植物成分の研究)によった.