莪朮の一新セスキテルペン Curzerenone の構造について

福島清吾, 黒柳正典, 上野 明, 赤堀幸男, 斎木保久

静岡薬科大学¹⁾

Structure of Curzerenone, a New Sesquiterpene from *Curcuma Zedoaria*

SEIGO FUKUSHIMA, MASANORI KUROYANAGI, AKIRA UENO,

YUKIO AKAHORI, and YASUHISA SAIKI

Shizuoka College of Pharmacy¹⁾

(Received March 4, 1970)

Curzerenone, $C_{15}H_{18}O_2$, $[\alpha]_D^{20} \pm 0^\circ$, a main component in the essential oil of *Curcuma Zedoaria*, was found to have a planar structure Ia, on the basis of its mass, ultraviolet (UV), and nuclear magnetic resonance (NMR) spectra, along with spectral data of dihydro- and tetrahydro-curzerenone, and the perbenzoic acid oxidation product of I. Catalytic hydrogenation of I with platinum black in acetic acid gave two epimeric isomers (XII and XIII) of eleman-6-one. These facts show that the stereostructure of curzerenone can be written as I.

莪朮 *Curcuma Zedoaria* より得られるセスキテルペン Curzerenone の構造についてはヒキノら²⁾ および著者ら³⁾ の報告があり, その核磁気共鳴スペクトル (以下 NMR と略記) の詳細な解析については植松ら⁴⁾ の報告があるが, その後その立体配置を含む構造を化学的に確証するデータが得られたので, 前報³⁾ の詳細とともにここに報告する。

莪朮のメタノール抽出エキスを水蒸気蒸留に付して得られる精油のガスクロマトグラフィー (以下 GLC と略記) 分析で面積強度比約 30% を占める部分を, 分取 GLC, およびカラムクロマトグラフィーを用いて分離精製して, Curzerenone (I) を得た。

Curzerenone (I) $C_{15}H_{18}O_2$ は bp 104° (3 mmHg), $[\alpha]_D^{20} 0^\circ$, UV λ_{max}^{EtOH} m μ (log ϵ): 276 (3.5), UV λ_{max}^{hexane} m μ (log ϵ): 264 (3.55), Lieberman-Burchard 反応, Ehrlich 反応陽性である。赤外線吸収スペクトル (以下 IR と略記) では, 1675 cm^{-1} に α, β -不飽和ケトン, $3100, 1640, 1000, 910, 890\text{ cm}^{-1}$ にオレフィンの吸収が認められる。また NMR (60 Mc, solution in CCl_4 以下同様) では, τ : 2.97 (1H, quartet, $J=1.3$ cps, furan α -H), τ : 7.8 (3H, doublet, $J=1.3$ cps, furan β -CH₃), τ : 4.18 (1H, quartet, $J=10$ cps, 18 cps, $CH_2=C\text{H}-C\text{H}$), τ : 5.04 (1H, quartet, $J=10$ cps, 1 cps, $\text{H}\text{C}=\text{C}\text{H}$), τ : 5.06 (1H, quartet, $J=18$ cps, 1 cps, $\text{H}\text{C}=\text{C}\text{H}$), τ : 5.02, τ : 5.27 各 1H (multiplet, $J=1$ cps, $CH_2=C\text{H}$), τ : 8.23 (3H, quartet, $J=1$ cps, $CH_2=C\text{H}$), τ : 8.86 (3H, singlet, $CH_3-C\text{H}$), τ : 7.07 (1H, singlet) に C=O または C=C に隣接しかつ隣接 C に H をもたない H, τ : 7.13 (2H, doublet) C=O または C=C に隣接する CH₂ のシグナルが認められる。

I のマスペクトルでは m/e 230 (M^+) の他に m/e 122 の基準ピークが認められる。一般に β -メチルフラン誘導体 (menthofuran,⁵⁾ isoserinenine⁶⁾ など) のマスペクトルでは, 基準ピークとして m/e 108 が認められる。このピークは retro-Diels-Alder 開裂を受けて生ずるフラグメンテーションイオン (A) によるものと考えられて

1) Location: 2-2-1, Oshika, Shizuoka.

2) H. Hikino, K. Agatsuma, T. Takemoto, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 2855.

3) 福島清吾, 黒柳正典, 赤堀幸男, 斎木保久, 上野 明, 薬誌, **88**, 792 (1968).

4) S. Uematzu, Y. Akahori, S. Fukushima, M. Kuroyanagi, Y. Saiki, A. Ueno, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **18**, 1118 (1970).

5) K. Biemann, "Mass Spectrometry, Organic Chemical Application," McGraw-Hill, New York, 1962, p. 106.

6) 林 修一, 林 七雄, 松浦多聞, "第 11 回天然有機化合物討論会要旨集," 1967, p. 104.

いる。I の m/e 122 の基準ピークは同様な開裂によって生ずるフラグメンテーションイオン (B) または (C) によるものと考えられる。

このことから I には β -フリルケトンまたは α -フリルケトン構造のあることが推定される。

I を Pd-C を用いメタノール中で接触還元すると、水素 1 モルを吸収して dihydro 体 (II) $C_{15}H_{20}O_2$ が得られる。その赤外線吸収 (IR) では $1675, 3100, 1640, 890\text{ cm}^{-1}$ の吸収が認められ、 α, β -不飽和ケトンは残っていることがわかる。またその NMR では 3 級ビニール基に基づくシグナルは認められず、かわりに $\tau: 8.68$ (2H, quartet, $J=8\text{ cps}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C<}$), $\tau: 9.15$ (3H, triplet, $J=8\text{ cps}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C<}$) のシグナルが認められ、イソプロペニル基に基づくシグナルは残っている。したがって II は I の 3 級ビニール基だけが還元を受けて 3 級エチル基になったものである。

I を白金黒を用いメタノール中で接触還元すると、水素 2 モルを吸収して tetrahydro 体 (III) $C_{15}H_{22}O_2$ が得られる。その IR では、 1675 cm^{-1} の吸収は認められるがオレフィンに基づく吸収は認められない。NMR では 3 級ビニール基およびイソプロペニル基に基づくシグナルは認められず、新たに τ 値 9 付近にメチル基 3 個分のシグナルが認められる。これらはイソプロピル基のメチル基 2 個とエチル基のメチル基に帰属できる。また I の NMR では singlet であった $\tau: 7.07$ のメチンプロトンのシグナルは、III の NMR では約 0.9 ppm 高磁場へシフトして $\tau: 8.01$ (1H, doublet, $J=3\text{ cps}$) に認められることから、I のメチンプロトンはイソプロペニル基の根元の C に結合していることがわかる。

I を LiAlH_4 で還元すると非常に不安定なアルコール (IV) $C_{15}H_{20}O_2$ が得られる。その IR では 1675 cm^{-1} の吸収が消失し、かわりに 3400 cm^{-1} に水酸基の吸収が認められる。NMR では、I の場合には $\tau: 7.07$ に認められたメチンプロトンの singlet が約 0.4 ppm 高磁場へシフトして $\tau: 7.51$ (1H, doublet, $J=6\text{ cps}$) として認められる。このことから I におけるメチンプロトンはカルボニル基に隣接している C に結合していることがわかる。

以上の諸事実から、I の部分構造として、D, E, F, G が考えられる。

I の C 数は 15 であるから、D, E, F の部分式中の 4 級炭素は同一でなければならない。また I の不飽和数は 7 であるから上記部分式の他に $\text{C}=\text{C}$ 1 個か環 1 個がなければならない。しかし $\text{C}=\text{C}$ 1 個があるとすると D, E, F, G, を矛盾なくつなぐことができないので環 1 個が存在するものと考えられる。

以上のことから、I の平面構造式としては Ia または Ib が考えられる。

I にベンゼン中で 1.1 モルの過安息香酸⁷⁾ を作用させると $C_{15}H_{18}O_3$ (V) が得られる。その IR では $1820\text{ cm}^{-1}, 1675\text{ cm}^{-1}$ に吸収が認められ、このことから β, γ -不飽和 γ -ラクトンおよび α, β -不飽和ケトンの存在が推定される。その NMR ではラクトン環上のメチル基のシグナルが $\tau: 8.60$ (3H, doublet, $J=7\text{ cps}$) として認められ、その根元のメチンプロトンのシグナルは $\tau: 6.68$ (1H, quartet, $J=7\text{ cps}$) に認められる。

III を過安息香酸で処理すると $C_{15}H_{22}O_3$ (VI) が得られる。その IR では、V の場合と同様に $1820\text{ cm}^{-1}, 1675\text{ cm}^{-1}$ に吸収が認められる。NMR のラクトン環上のメチル基のシグナルはエチル基のメチレン基に基づくシグナ

7) K. Takeda, H. Minato, M. Ishikawa, M. Miyawaki, *Tetrahedron*, **1964**, 2655; 棚橋善昭, 和田正武, 高橋武美, F. Patil, J.M. Lehn, G. Ourisson, “第 10 回天然有機化合物討論会講演要旨集,” 1966, p. 169.

ルと重っているが, τ : 8.60 (3H, doublet, $J=7$ cps) に帰属することができる. またその根元のメチンプロトンのシグナルは τ : 6.65 (1H, quartet, $J=7$ cps) に認められる.

VI を 5% KOH メタノール溶液で加水分解するとジケトンカルボン酸 (VIII) $C_{15}H_{24}O_4$, mp 163° が得られる.

VIII を $165-170^\circ$ で 30 分間加熱すると, ラクトン化して VI にもどる (IR で確認).

V を同じ方法で加水分解するとジケトンカルボン酸 $C_{15}H_{20}O_4$ (VII) が得られる.

VIII のエタノール溶液の紫外線吸収 (UV) では $268 m\mu$ に $\log \epsilon$ 4.08 の極大吸収を示すが, 0.01M KOH エタノール溶液の UV では $299 m\mu$ に $\log \epsilon$ 4.45 の極大吸収を示す. このアルカリ添加による深色移動の値 $+31 m\mu$ は, 環状 β -ジケトンエノールである, 3-hydroxy-2-cyclohexenone ($+25 m\mu$), 3-hydroxy-5,5-dimethyl-2-cyclohexenone ($+27 m\mu$) の場合の値⁸⁾ に近く, α -ジケトン発色団を有する quassin ($+44 m\mu$), neoquassin ($+45 m\mu$), cholestan-2,3-dione ($+50 m\mu$), 3-methyl-1,2-cyclohexadione ($+43 m\mu$)⁹⁾ の場合の値よりもかなり低い値である. このことは, I の構造が Ib ではなく, Iaであることを支持する材料となる.

VII および VIII をそれぞれジアゾメタンでメチル化すると, メチルが 2 個増えた. $C_{17}H_{24}O_4$ (IX) および $C_{17}H_{28}O_4$ (X) が得られる. IX および X の IR にはいずれも $1735 cm^{-1}$ にエステルの吸収が認められる.

IX の NMR では, エノールメチルエーテルのメチル基およびイソプロペニル基のメチル基に基づくシグナルが, τ : 6.20 (ca. 1.5H, singlet, $-\dot{C}=\dot{C}-OCH_3$), τ : 6.27 (ca. 1.5 H, singlet, $-\dot{C}=\dot{C}-OCH_3$), τ : 8.05 (ca. 1.5 H, singlet, $CH_2=C<\overset{CH_3}{\quad}$), τ : 8.18 (ca. 1.5 H, singlet, $CH_2=C<\overset{CH_3}{\quad}$) として認められる. この NMR データは, VII のエノール化で 2 種類の成積体の平衡混合物が生じ, それぞれのエノールメチルエーテルの混合物として IX が得られケミカルシフトに差が生じたものと考えれば, 矛盾なく説明することができる. また IX のガスクロマトグラム (10% PEG, CB 182° , DB 185° , N_2 110 ml/min) では, 保持時間 35.7 分 (42%), 47.1 分 (58%) に 2 個のピークが認められたので, IX が混合物であることが確証された.

したがって, I が Ia の構造であるなら, IXa と IXb の混合物, Ib の構造であるなら IXc と IXd の混合物であると考えられる.

IX が IXc と IXd の混合物であるとすれば, その NMR を矛盾なく説明することができないが, IX が IXa と IXb の混合物であるとすれば, τ : 6.93 (ca. 0.5 H, singlet) は IXb の 5 位 H, τ : 7.18 (ca. 0.5 H, singlet) は IXa の 5 位 H に帰属することができる.

以上の NMR データは I が Ia の平面構造を有することを支持する有力な資料である.

IX の UV には, $\lambda_{max}^{EtOH} m\mu$ ($\log \epsilon$): 271 (4.16), の吸収が認められる. この値は IXa および IXb の計算値¹⁰⁾ $267 m\mu$ によく一致している. もし IXc と IXd の混合物であれば, IXc の計算値 $274 m\mu$ と IXd の計算値 $310 m\mu$ の付近に 2 個の吸収極大を示すはずであるから, その可能性は除外することができる.

8) E.R. Brout, V.W. Eager, D.C. Silvermann, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 566 (1946).

9) K.R. Hanson, D.B. Jaquiss, J.A. Lambertson, A. Robertson, W.E. Seville, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 4238.

10) R.B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1123 (1941); **64**, 76 (1942).

Tetrahydro 体 (III) をオゾン分解すると triketone $C_{14}H_{22}O_3$ (XI) が得られる。この UV には $\lambda_{\max}^{EtOH}$ $m\mu$ (ϵ): 235.5 (8500), 278.5 (9860) の吸収が認められる。この値は同型の β -triketone である, 2-acetyl-1,3-cyclohexadione,¹¹⁾ $\lambda_{\max}^{EtOH}$ $m\mu$ (ϵ): 235 (14700), 275 (11600), 2-acetyldimadione,¹²⁾ $\lambda_{\max}^{EtOH}$ $m\mu$ (ϵ): 231 (10000), 277 (10000), 4,4,6-trimethyl-2-acetyl-1,3-cyclohexadione,¹³⁾ $\lambda_{\max}^{EtOH}$ $m\mu$ (ϵ): 233 (13500), 276 (13500) の値とよく一致している。

以上に述べた諸事実から, Curzerenone の平面構造式は Ia であると推定される。

最後に I を酢酸中で同量の白金黒を用いて接触還元すると, 水素約 4 モルを吸収して, いずれも $C_{15}H_{28}O$ の組成を有する油状物 XII および XIII が 10:3 の比率で得られる。XII の NMR (Fig. 1) および IR (Fig. 2) は A.D. Wagh らが立体配置既知の tetrahydrosaussurea lactone^{14,15)} から得ている eleman-6-one の NMR および IR¹⁶⁾ と完全に一致する。また XIII の IR (Fig. 3) は G.D. Joshi らが立体配置既知の elemol の脱水成績体から得られるエポキシサイドを三弗化ホウ素エーテラート処理することによって得て, その 7 位のイソプロピル基

11) W.R. Chan, C.H. Hassal, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 3495, 4983.

12) A.J. Birch, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 2860.

13) W.R. Chan, C.H. Hassal, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 2860.

14) A. Somasekar Rao, G.R. Kelker, S.C. Battacharyya, *Tetrahedron*, **17**, 319 (1961).

15) D.M. Simonovic, A. Somasekar Rao, S.C. Battacharyya, *Tetrahedron*, **19**, 1061 (1963).

16) A.D. Wagh, S.K. Paknikar, S.C. Bhattacharyya, *Tetrahedron*, **20**, 2647 (1964).

Fig. 1. NMR Spectrum of XII
(60 Mc, 2% in CCl_4)

Fig. 2. IR Spectrum of XII
(liquid film)

の立体配置に疑問のある eleman-6-one の IR¹⁷⁾ と完全に一致する。

試料不足のためこれ以上の精査はできなかったが、G.D. Joshi らの得た elman-6-one¹⁷⁾ の相対配置は XIII に示すとおりであると推定される。いずれにせよ、この事実から Curzerenone の C-5, C-10 の相対配置は I 式に示すとおりであることが化学的に関連づけられたことになり、ヒキノら²⁾ の推定の正しいことが証明された。

Fig. 3. IR Spectrum of XIII
(liquid film)

実験の部¹⁸⁾

Curzerenone (I) の分離 市販の台湾産莪朮粗末 9 kg を 15 liter の MeOH で冷時 2 昼夜抽出して得られるエキスを水蒸気蒸留し、常法によりエーテル抽出後エーテルを留去し黄褐色油状物 50 g を得た。このものの GLC (10% SE 30/C-22, ϕ 0.4 $\times$ 75 cm, CB 140°, DB 160°, N_2 55 ml/min) には 18 以上のピークが認められるが、そのうちの保持時間 18 分、面積強度比約 30% を占めるピークが I に相当する。この油状物から、分取 GLC (10% SE 30/C-22, CB 160°, DB 175°, N_2 600 ml/min) およびシリカゲルカラムクロマトグラフィーを併用して分離精製し、純度 99% 以上 (GLC 分析) の I 約 10 g を得た。

Curzerenone (I) Lieberman-Burchard 反応: 青色, Ehrlich 反応: 橙紅色。Anal. Calcd. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$: C, 78.23; H, 7.88. Found: C, 78.26; H, 8.02.

Dihydrocurzerenone (II) I 68 mg を 5 ml の MeOH に溶かし Pd-C 80 mg を加えて接触還元を行なうと、4 時間で水素 1.1 モルを吸収する。以下常法どおり処理して無色油状の II 60 mg を得る。NMR (CCl_4) τ : 3.03 (1H, quartet, $J=1.3$ cps, furan α -H), 7.86 (3H, doublet, $J=1.3$ cps, furan β - CH_3), 8.20 (3H, quartet, $J=1.1$ cps, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$), 7.23 (1H, singlet, $-\text{CH}<$), 7.36 (2H, singlet, $>\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}<$), 8.97 (3H, singlet, $>\text{C}-\text{CH}_3$), 5.10, 5.36 各 1H (multiplet, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$), 8.64 (2H, quartet, $J=7$ cps, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}<$), 9.15 (3H, triplet, $J=7$ cps, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}<$). Anal. Calcd. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$: C, 77.55; H, 8.68. Found: C, 78.08; H, 8.42.

Tetrahydrocurzerenone (III) 1.91 g の I を 10 ml の MeOH に溶かし白金黒 150 mg を加え常温常圧で接触還元すると水素約 2 モルを吸収する。以下常法にしたがい処理して無色油状の III 1.89 g を得る。bp_{70mm} 265°. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{hexane}}$ m μ (log ϵ): 262 (3.75). NMR (CCl_4) τ : 3.07 (1H, quartet, $J=1.3$ cps, furan α -H), 7.88 (3H, $J=1.3$ cps, furan β - CH_3), 8.70 (2H, quartet, $J=6$ cps, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}<$), 8.96 (3H, triplet, $J=6$ cps, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}<$), 9.20 (6H, doublet, $J=6$ cps, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$). Anal. Calcd. $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$: C, 76.88; H, 9.46. Found: C, 76.65; H, 9.61.

17) G.D. Joshi, S.K. Paknikar, Battacharyya, *Tetrahedron*, **22**, 1651 (1966).

18) 融点, 沸点はすべて未補正。

Alcohol (IV) I 200 mg の 3 ml エーテル溶液を LiAlH_4 40 mg のエーテルけんだく液中に攪拌しながら加えさらに 2 時間攪拌した後、過剰の LiAlH_4 をアセトンで分解、ロッシェル塩水溶液を加えてエーテル層を分取、水層はエーテル抽出しエーテル層を合わせ食塩水洗浄 Na_2SO_4 乾燥後エーテルを留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、薄層クロマトグラフィー (以下 TLC と略記) (シリカゲル, ベンゼン) で 1 スポット無色油状の alcohol (IV) 140 mg を得る. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{liquid}}$ cm^{-1} : 3400, 3100 (OH). NMR (CCl_4) τ : 3.03 (1H, quartet, $J=1.3$ cps furane α -H), 7.98 (3H, doublet, $J=1.3$ cps, furane β - CH_3), 8.84 (3H, singlet, CH_3 -C $\angle$), 8.16 (3H, quartet, $J=1.1$ cps, $\text{CH}_2=\text{C}\langle\text{CH}_3\rangle$), 7.46 (2H, singlet), 7.51 (1H, doublet, $J=6$ cps), 5.31 (1H, doublet, $J=6$ cps, $>\text{CH-OH}$), 8.28 (1H, singlet, -OH), 4.9—5.25 (4H, multiplet), 4.15 (1H, quartet, $J=10$ cps, 18 cps, $\text{CH}_2=\text{CH-C}\angle$).

Lactone (V) 1 g の I に氷冷下過安息香酸ベンゼン溶液 (50 mg/ml) 13 ml を加え、氷室中に 1 夜放置後ベンゼン 20 ml を加え冷 5% NaOH 水溶液 10 ml で 3 回洗い、ついで飽和食塩水で洗い Na_2SO_4 乾燥後、ベンゼンを減圧留去して微黄色油状物 710 mg を得る. このもののシリカゲルカラムクロマトグラフィーのベンゼン流出部より原料 200 mg を回収、ベンゼン-エーテル (5:1) 流出部より, TLC (シリカゲル, ベンゼン) で 1 スポットの lactone (V) 250 mg を得る. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu$ ($\log \epsilon$): 258 (3.98). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{liquid}}$ cm^{-1} : 1820 (β , γ -不飽和ラクトン, ν C=O), 1675, 3080, 1640, 940. NMR (CCl_4) τ : 8.88 (singlet, CH_3 -C $\angle$), 8.60 (3H, doublet, $J=7$ cps, lactone $>\text{CH-CH}_3$), 6.68 (1H, quartet, $J=7$ cps, lactone $>\text{CH-CH}_3$), 8.16 (3H, quartet, $J=1.1$ cps, $\text{CH}_2=\text{C}\langle\text{CH}_3\rangle$), 4.05 (1H, quartet, $J=10$ cps, 18 cps, $\text{CH}_2=\text{CH-C}\angle$), 4.8—5.15 (4H, multiplet, 末端メチレン). Anal. Calcd. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$: C, 73.14; H, 7.37. Found: C, 72.89; H, 7.28.

Lactone (VI) III 1.4 g のベンゼン 2 ml 溶液に過安息香酸ベンゼン溶液 (45 mg/ml) 25 ml を加え、氷室中に 1 夜放置後、ベンゼン 30 ml を加え冷 5% NaOH 水溶液で 3 回、飽和食塩水で数回洗い、 Na_2SO_4 乾燥後ベンゼンを減圧留去して得られる微黄色油状物 1.1 g をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製、ベンゼン-エーテル (5:1) 流出部より, TLC (シリカゲル, ベンゼン) で 1 スポット, GLC 分析で純度 98% 以上の油状 lactone (VI) 880 mg を得る. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu$ ($\log \epsilon$): 255 (4.12). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{liquid}}$ cm^{-1} : 1820, 1675. NMR (CCl_4) τ : 8.60 (3H, doublet, $J=7$ cps, lactone $>\text{CH-CH}_3$). Mass Spectrum m/e : 250 (M^+), 179 (基準ピーク). Anal. Calcd. $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$: C, 71.97; H, 8.86. Found: C, 71.58; H, 8.73.

Diketocarboxylic Acid (VIII) VI 540 mg を 5% KOH-メタノール溶液 5 ml に溶かし N_2 気流中で 2 時間還流、冷後水を加えてエーテル抽出し、水層を 10% HCl で中和後エーテル抽出し Na_2SO_4 乾燥後エーテルを留去して得られる粗結晶を石油ベンジン-アセトン混液で再結晶して, VIII の橙黄色結晶 mp 163° 400 mg を得る. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3500—2600 (キレート-OH), 1700, 1580. Anal. Calcd. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_4$: C, 67.13; H, 9.02. Found: C, 66.46; H, 8.82.

Diketocarboxylic Acid (VII) V 200 mg を 5% KOH-メタノール溶液 3 ml に溶かし N_2 気流中で 2 時間還流し、冷後水を加えてエーテルで抽出、水層を 10% HCl で中和して、エーテルで抽出しエーテル層を Na_2SO_4 で乾燥後エーテルを留去して, VII の黄色粘稠物 180 mg を得る. このものを精製することなく次のメチル化に供した.

VII のメチル化 VII 170 mg のエーテル溶液に過剰のジアゾメタンエーテル溶液を加え氷室中に 1 夜放置後常法により処理して微黄色油状物を得、このもののシリカゲルカラムクロマトグラフィーのベンゼン-エーテル (5:1) 流出部より 90 mg の IX を得る. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{liquid}}$ cm^{-1} : 1737 (エステル C=O), 1650, 1620, 1240, 1200, 1100, 930, 900. Anal. Calcd. $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_4$: C, 69.83; H, 8.27. Found: 69.27; H, 8.09.

VIII のメチル化 VIII 90 mg のエーテル溶液に過剰のジアゾメタンエーテル溶液を加え氷室中に 3 時間放置後常法により処理して得られる微黄色油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離し、ベンゼン-エーテル (5:1) 流出部より 60 mg の X を得る. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu$ ($\log \epsilon$): 269 (4.11). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{liquid}}$ cm^{-1} : 1735 (エステル C=O), 1650, 1620. NMR (CCl_4) τ : 6.23 (3H, singlet, $>\text{C}=\text{C}\langle\text{OCH}_3\rangle$), 6.42 (3H, singlet, - COOCH_3). Anal. Calcd. $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_4$: C, 68.87; H, 9.52. Found: C, 68.82; H, 9.45.

Triketone (XI) III 200 mg のクロロホルム溶液にドライアイスアセトン冷却下酸素より発生させたオゾン を 2 時間通じた後、クロロホルムを減圧留去、残渣に水を加えて水浴上で 2 時間加熱し冷後エーテル抽出エーテル層を Na_2CO_3 水溶液、飽和食塩水で洗い Na_2SO_4 で乾燥後エーテルを留去し、黄色油状物 100 mg を得る. これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し, TLC (シリカゲル, ベンゼン) で 1 スポット, FeCl_3 試液で橙紅色を呈する黄色油状の XI 50 mg を得る. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{liquid}}$ cm^{-1} : 1645, 1560. NMR (CCl_4) τ : -8.47 (0.5 H, singlet, キレート OH), -7.96 (0.5 H, singlet, キレート OH), 7.45 (1.5 H, singlet, - CO-CH_3), 7.48 (1.5 H, singlet, - CO-CH_3). この NMR データから, XI は 2 種類のエノール化異性体の混合物であることがわかる. Anal. Calcd. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$: C, 70.55; H, 9.31. Found: C, 70.05; H, 9.11.

Elemene-6-one (XII), (XIII) Curzerenone (I) 70 mg を酢酸に溶かし白金黒 70 mg を加えて常温常圧で接触還元を行なうと水素 4.2 モルを吸収する. 触媒を戸別した反応液に水を加え Na_2CO_3 で中和、エーテル抽出エーテル層を Na_2CO_3 水溶液、飽和食塩水で洗い Na_2SO_4 乾燥後エーテルを留去し、53 mg の無色油状物を得る.

このものをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離し、石油ベンジン-ベンゼン (1:1) 流出部より、TLC (シリカゲル, ベンゼン) で R_f 0.7 および 0.8 を示す部分がそれぞれ 6 mg, 20 mg 得られる。 R_f 0.8 を示す無色油状物 XII, NMR Fig. 1. IR Fig. 2. *Anal.* Calcd. $C_{15}H_{28}O$: C, 80.29; H, 12.58. Found: C, 80.27; H, 12.62. R_f 0.7 を示す無色油状物 XIII IR Fig. 3. *Anal.* Calcd. $C_{15}H_{28}O$: C, 80.29; H, 12.58. Found: C, 80.27; H, 12.55.

謝辞 終りに終始御鞭撻を賜わった静岡薬科大学前学長 鶴飼貞二博士, 元素分析をお願いした成田九州男氏, NMR 測定をお願いした片山誠二氏, UV 測定をお願いした豊田孝子氏, マススペクトルをお願いした名城大学薬学部 立松 晃博士に深謝する。