

Title	セスキテルペン化合物の構造研究 : クベブ油から得たクベベン類およびクベノール類について
Author(s)	太田, 喜元
Citation	
Issue Date	
oaire:version	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/29452">https://hdl.handle.net/11094/29452</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について <a href="#"></a> をご参照ください。

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

【15】

氏名・(本籍)	太 田 喜 元 おお た よし もと
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 1301 号
学位授与の日付	昭 和 42 年 12 月 21 日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文名	セスキテルペン化合物の構造研究： クベブ油から得たクベベン類およびクベノール類について
論文審査委員	(主査) 教授 金子 武夫 (副査) 教授 中川 正澄 教授 松島 祥夫 教授 谷 久也

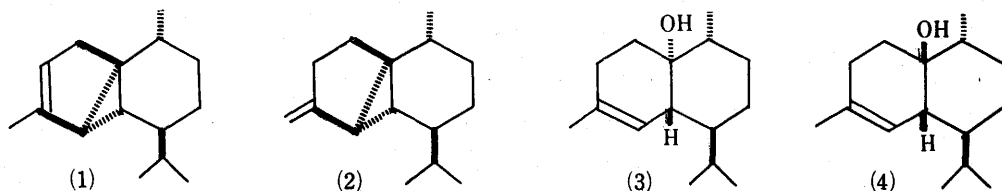
論 文 内 容 の 要 旨

こしょう科の植物, *Piper cubeba* L. の果実の精油には, 多くの興味ある化合物が含まれており, その成分に関する研究は古くから行なわれている。本研究では, この精油から多くの既知化合物と共に, 新しい化合物として  $\alpha$ -cubebene (1),  $\beta$ -cubebene (2) の2つのセスキテルペン炭化水素および, cubenol (3), epi-cubenol (4) の2つのセスキテルペンアルコールを単離し, その構造を決定した。

$\alpha$ -cubebene (1) は 1, 6-dimethyl-4-isopropyl decaline (いわゆる cadinane 型)の骨格をもつことが脱水素反応から, および塩化水素の付加により cadinane dihydrochlorid eを生成することから明らかとなり, 更に IR, UV, NMR の各スペクトルを検討することにより, メチル置換基一個を含む3置換二重結合およびメチレン基の存在しないシクロプロパン環が存在すること, 更にこの二重結合とシクロプロパン環は共役の位置にあることが明らかとなった。 $\alpha$ -cubebene の二重結合の位置は, このものを 7-methyl cadalene に導き得ることから決定され, これと共役して存在するシクロプロパン環の位置は  $\alpha$ -cubebene のオゾン分解生成物の MS および NMR スペクトルを検討することにより決定した。

$\beta$ -cubebene は  $\alpha$ -cubebene と同様に, cadinane 型の骨格をもつことが, 脱水素反応 および cadinene dihydrochloride の生成により, またシクロプロパン環と末端二重結合が互に共役の位置に存在することが, IR, NMR および UV スペクトルにより, いずれも明らかとなった。 $\beta$ -cubebene を接触還元すると, dihydro- $\alpha$ -cubebene を生成すること, および  $\beta$ -cubebene は, 熱による異性化反応により  $\alpha$ -cubebene に変化することなどから, 両者は二重結合の位置に関する異性体であることが示される。 $\beta$ -cubebene の末端二重結合の位置は, オゾン分解により5員環ケトンの吸収を IR と UV で示すケトンを生ずることから決定された。シクロプロパン環の位置は先に述べた事実から  $\alpha$ -cubebene と同じであることが明らかである。

両者の立体構造は、いずれも絶対構造既知の (−)-cadinene dihydrochloride を生ずることと、各々から誘導されるカルボニル化合物の旋光分散曲線を検討することにより (1) および (2) の如く決定した。



cubenol (3) と epi-cubenol (4) はいずれも  $C_{15}H_{26}O$  の組成をもつた 3 級セスキテルペンアルコールであり、脱水素反応により calamenene および cadalene を生成することから、共に cadinane 型の炭素骨格のものであることが示される。cubenol には、3 置換二重結合の存在することが IR および NMR スペクトルにより示される。cubenol の 3 級水酸基の位置は dihydrocubenol の脱水生成物の構造から決定され、また、二重結合の位置は cubenol 自身の脱水により得られた 3 種の炭化水素の構造を検討することにより決定された。

epi-cubenol も同様に 3 級水酸基と 3 置換二重結合を有する双環性の化合物である。まず、その二重結合の位置は epi-cubenol が 5-methyl-cadalene を生ずることから決定され、また、水酸基の位置は epi-cubenol および dihydro-epi-cubenol の脱水により生じた炭化水素の構造を検討することにより決定することができた。

このようにして決定された 2 つのアルコールの平面構造は同じものであり、脱水反応における差異から、両者は互いに水酸基の立体配置の異なる epimer であることが示される。cubenol および epi-cubenol の立体構造に関しては、まず両者を脱水した際の生成物の相異を検討することにより、相対的な関係が明らかになり、次に両者を立体構造既知の飽和炭化水素 cadinane および muurolane に導くことにより、その絶対配置を決定することができた。

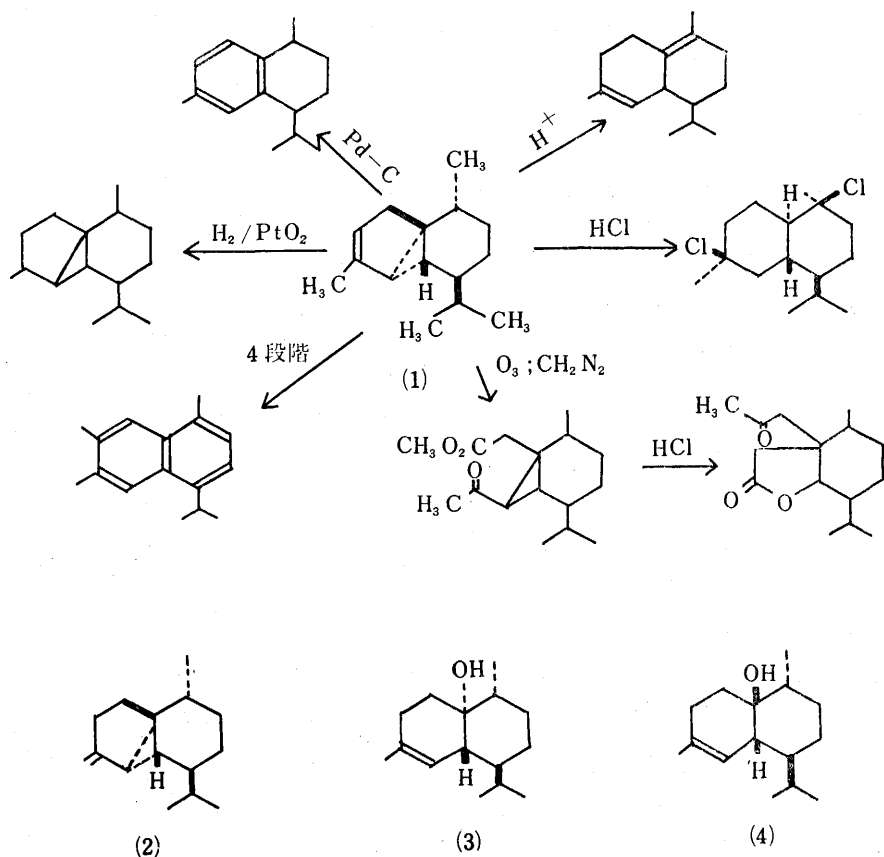
### 論文の審査結果の要旨

クベブ油は、コショウ科の *Piper cubeba* L. の果実の精油で、その成分に関しては、古くから研究されているがまだ未知成分が含まれている。

太田君は、まずクベブ油成分の検索を減圧精密分留、シリカゲル吸着クロマトグラフィ、ガスクロマトグラフィを用いて行ない、モノおよびセスキテルペン、含酸素芳香族化合物など既知成分を含めて約 30 種に近い化合物を分離し、各種のスペクトル分析およびガスクロマトグラフィその他の方法によって比較同定するとともに、 $\alpha$ - および  $\beta$ - クベベンと命名した組成が  $C_{15}H_{24}$  の二種のセスキテルペン炭化水素およびクベノールおよびエピクベノールと命名した  $C_{15}H_{26}O$  の組成をもつた二種の新セスキテルペンアルコールを単離してその構造を決定した。このうち  $\alpha$ -クベベンは Šorm (1960) らがコショウ科の他の植物から単離して “コパエン” と命名して構造式 ((1)式において三員環が C 8, 9, 10 にある) を提出したものと一致したがこの式は誤りであることを明らかにした。

$\alpha$ -クベベンの構造は、次に示した化学的誘導ならびに IR, UV, NMR および MS の測定結果か

ら、シクロプロパン環と共役する位置に三置換二重結合をもったカジナン型の三環性セスキテルペン炭化水素で、二重結合の位置は 7-メチル-カダレンに誘導できることから決定し(1)式で示されるべきことを明らかにした。



$\beta$ -クベベンも同じくカジナン型セスキテルペンであって、加熱によって  $\alpha$ -クベベンに異性化し、結局二重結合がエンド型に位置する異性体であり、オゾン酸化の結果からその位置を確認して  $\beta$ -クベベンに(2)式を与えた。さらに  $\alpha$ - および  $\beta$ - 異性体の立体構造は両者が絶対配置既知の (-)-カジネン二塩化物を生成すること、および夫々から導かれたケトン体の旋光分散曲線から決定した。

次にクベノールは脱水素するとカラメネンとカダレンを与え、カジナン型双環性セスキテルペンアルコールであって、3級水酸基があり、クベノールおよびそのジヒドロ体をピリジン中塩化チオニルで脱水して生成する夫々三種の不飽和炭化水素の構造から水酸基と二重結合の位置を決定し、クベノールに(3)式を与えた。その1位の水酸基の配置を異にする異性体(4)がエピクベノールであって、両者から生成する共通の脱水生成物と立体構造既知のカジナン型セスキテルペンとを関係づけることによって立体構造を決定した。

以上、太田君の研究はクベブ油から二種の新セスキテルペン炭化水素と二種のセスキテルペンアルコールを単離して夫々の化学構造ならびに立体構造を決定し、Šorm らの誤りを訂正したものであって、テルペンの化学に寄与したところ大きい。よってこの論文は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。