

オオバナサルスベリ *Lagerstroemia speciosa* (L.) PERS. 葉
の新成分 Lageracetal の構造¹⁾

高橋三雄, 大沢啓助, 佐藤継雄, 上田條二, 藤田育志,^{1a)} 顔焜熒,
李族祺, 楊玲玲^{1b)}
東北薬科大学,^{1a)} 台北医学院^{1b)}

The Chemical Structure of the New Component "Lageracetal" from
the Leaves of *Lagerstroemia speciosa* (L.) PERS.

MITSUO TAKAHASHI, KEISUKE OSAWA, TSUGUO SATO, JOJI UEDA, YASUYUKI FUJITA,^{1a)}
KUN-YING YEN, TSU-CHI LEE, and LING LING YANG^{1a)}
Tohoku College of Pharmacy^{1a)} and Taipei Medical College^{1b)}

(Received December 9, 1972)

A new acetal, lageracetal, was isolated as a plant component from the leaves of *Lagerstroemia speciosa* (L.) PERS. On the basis of the spectroscopic data and chemical evidences, its chemical structure was established as 1,1-dibutoxybutane. Lageracetal was identified with 1,1-dibutoxybutane, newly synthesized from butyraldehyde and butanol, in physical and other properties.

オオバナサルスベリ *Lagerstroemia speciosa* (L.) PERS. (中国名 大花紫薇) の成分についてはその研究報告は知られていない。同属植物シマサルスベリ *Lagerstroemia subcostata* KOEHNE の葉成分として、エラグタンニンの存在が石井 稔らによって報告されている。²⁾

著者らは中華民国台湾省嘉義農業試験所に植栽されているオオバナサルスベリ葉を花期前の5月中旬採集し、風乾葉のエタノールエキスを減圧濃縮して後エーテルで十分抽出し、エーテル転溶部から酸性成分を除去したものを減圧蒸留して、新成分と考えられる液状物質 (I) を単離し、その構造を合成をも実施して、1,1-dibutoxybutane であることを決定した。

I はわずかに芳香を有する液体で、薄層クロマトグラフィー (TLC) で R_f 0.47, ガスクロマトグラフィー (GLC) では単一ピークとなる。bp 203.2°, n_D^{20} 1.4189, d_4^{20} 0.9812, $[\alpha]_D^{20}$ 0° ($c=1.60$, chloroform), 分子式は $C_{12}H_{26}O_2$ (M^+) である。赤外線吸収 (IR) スペクトルは, $-\text{CH}_2-$ とエーテル結合からくる $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ と考えられる吸収を示し, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $>\text{C}=\text{O}$ 他の吸収のないこと, 予試験による還元性基の不在などから2コの酸素はエーテルの酸素と考えられる。核磁気共鳴スペクトル (NMR) (Fig. 1) から $-\text{CH}_3$ 3コ, $-\text{CH}_2-$ 6コ, $-\text{CH}-$ $\begin{smallmatrix} \text{OCH}_2- \\ \text{OCH}_2- \end{smallmatrix}$ の存在が考えられる。すなわち δ 0.92 ppm に $-\text{CH}_3$ 3コ, 1.5 ppm (multiplet) に $-\text{CH}_2-$ 6コ, 3.5 ppm に $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 2コ, 4.45 ppm (triplet) に $-\text{CH}-\begin{smallmatrix} \text{O}- \\ \text{O}- \end{smallmatrix}$ 1コ認められる。以上の知見からアセタールを推定し, レゾルシンによるアセタールの定性反応も陽性である。このことから (I) は $\text{RCH} \begin{smallmatrix} \text{OR}' \\ \text{OR}'' \end{smallmatrix}$ 構造を有する。さらに高性能 Mass 測定の結果を Fig. 2 に示すが, M^+ イオンは観測されず m/e 201 にアセタール特有の M^+-1 のピークが認められ, 各 fragment を解析すると次のように考えられる。すなわち Chart 1 に示すように base peak として m/e 57 が見られ, その他 m/e 159 に $\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, m/e 103 に $\text{HC} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$

1) Location: a) Komatsujima, Sendai; b) Wu-Shingstr., Taipei, the Republic China.

2) 石井 稔, 農化, 18, 503 (1942).

3) a) J.H. Beynon, R.A. Sanders, A.E. Williams, "The Mass Spectra of Organic Molecules," Elsevier, London, 1968, p. 175; b) W.H. Mcfadden, J.H. Beynon, R.A. Sanders, A.E. Williams, *Anal. Chem.*, 36, 1031 (1964); c) 佐々木慎一, 大橋 守, "質量スペクトル演習," 南江堂, 東京, 1971, p. 74.

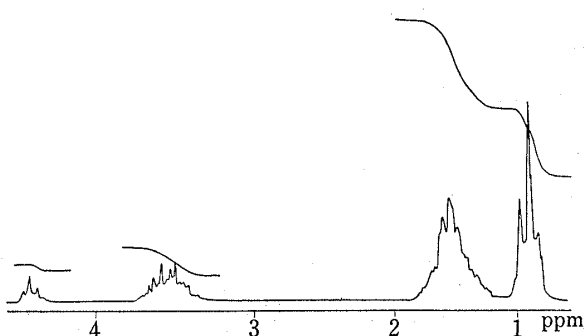


Fig. 1. NMR Spectrum of Lageracetal

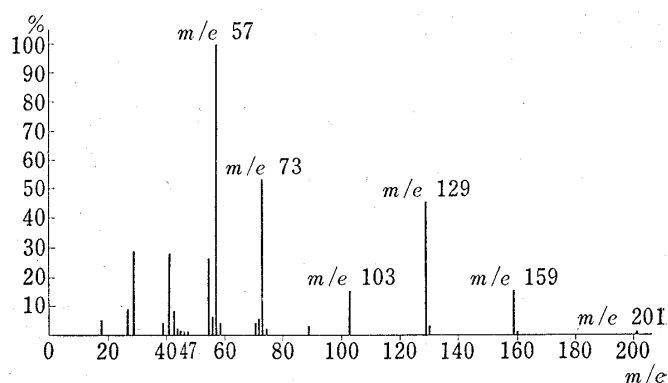


Fig. 2. Mass Spectrum of Lageracetal

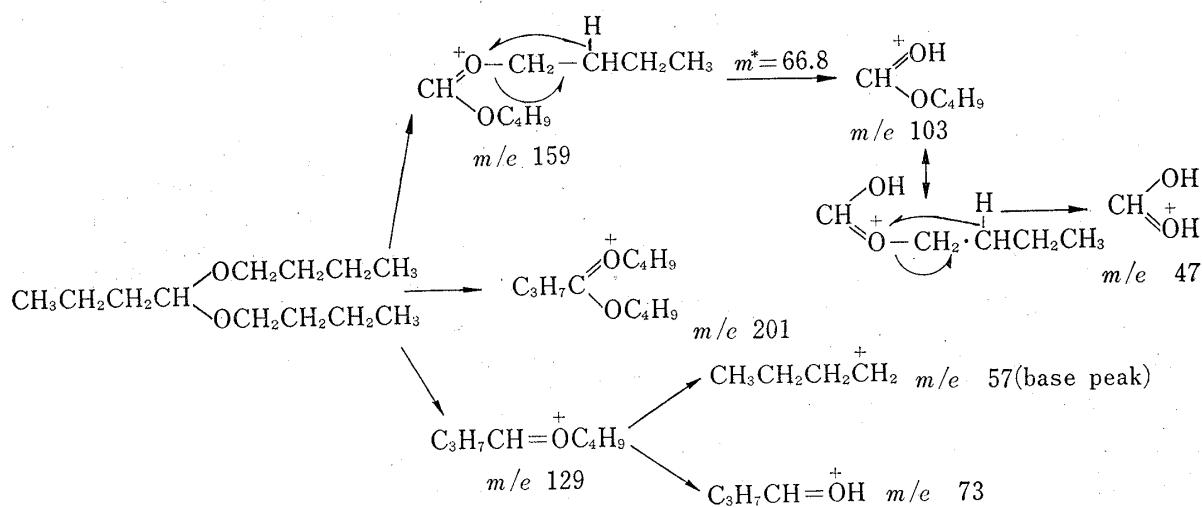


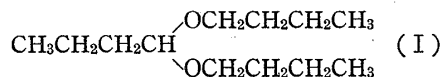
Chart 1

m/e 73 に $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}^+\text{OH}$, m/e 47 に CH^+OH が認められる.³⁾ 以上のデータから I の構造は 1,1-dibutoxybutane であると推定した。

次に分解反応を試みた。I を塩酸で分解すると aldehyde を得。2,4-Dinitrophenylhydrazone 誘導体として *n*-butyraldehyde のそれと IR, TLC が一致、また融点降下なく、分解産物 aldehyde は *n*-butyraldehyde と決定した。さらに、alcohol 部分は *n*-butylalcohol を得。このものは phenylurethane 誘導体にして標品のそれと IR, TLC が一致。また融点降下なく、この結果ならびに別途合成した 1,1-dibutoxybutane と合致することから I の構造は 1,1-dibutoxybutane であることを確定した。

I の合成は *n*-butyraldehyde, *n*-butylalcohol および塩酸を混合し、一昼夜室温で反応させることによって得る。TLC, IR, NMR 等は Lageracetal のそれぞれに一致し、GLC も合成品と天然品とが完全に一致した。

以上の結果から I の構造は下式の通り、1,1-dibutoxybutane であると確定した。



これらの構造を有する既知天然物を検索するにまだ記載がない。また、植物からこのタイプのアセタール類の単離は例が少なく、醤油醱酵の生産物中に α -hydroxy-isocaproaldehyde diethylacetal, isovaleraldehyde diethylacetal⁴⁾ が報告されているにすぎない。ただし、ガスマスによって strawberry oil 他から定性的には検出されているが、⁵⁾ 著者らの得ているアセタールに該当するものは見当たらない。著者らはこの新アセタールに Lageracetal

4) 横塚 保, 農化, **24**, 355 (1950).

5) W.H. Mcfadden, R. Teranishi, *J. Chromatog.*, **18**, 10 (1965).

と命名する。

実 験 の 部

Lageracetal (I) の単離 中華民国台湾省農業試験所嘉義農業試験分所で花期前の 5 月に採集したオオバナサルズベリ *Lagerstroemia speciosa* (L.) PERS. の乾燥葉 6 kg を EtOH で温浸し、これを 120 ml まで濃縮、析出する沈殿をろ別し、ろ液を ether 抽出、水洗、無水 Na_2SO_4 で乾燥後溶媒留去し、精留を繰返し (65° (4 mmHg)), 芳香性無色液体 3 g (0.05%) を得。TLC: 吸着剤, ワコーゲル B-5; 展開剤: ベンゼン; 発色試薬, I_2 ; R_f 0.47. GLC: column, $3\phi \times 3$ m. FID, 20% carbowax 20M/Diasolid L (80 mesh.); column temp., 110°; detector temp., 200°; inj. temp., 110°; carrier gas, N_2 , 1.0 kg/cm². H_2 , 1.3 kg/cm²; air, 1 kg/cm²; t_R 5 min. 単一ピーク. bp 203.2° (Mettler FP-1), n_D^{25} 1.4138, $[\alpha]_D^{20}$ 0° ($c=1.60$, chloroform), d_4^{20} 0.9812. Anal. Calcd. $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_2$: C, 71.23; H, 12.95. Found: C, 71.14; H, 13.11. Mass Spectrum m/e : 202 (M^+). Acetal の定性反応陽性 (Resorcinol の 10% アルコール溶液 0.5 ml に I 4 滴加え, ついで器壁にそって 20% H_2SO_4 を徐々に流し込むと, 二液層の境界面に赤色が現われ, 振りまぜると全体が黄色となり, 黄色沈殿が生じる). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ cm⁻¹: 2850, 1170, 1140, 1110, 1080. NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0.92 (1H), 1.5 (12H, m), 3.5 (4H, m), 4.45 (1H, t). Mass Spectrum m/e : 201 (M^+-1), 159 ($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_2$), 129 ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$), 103 ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2$), 73 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$), 57 (C_4H_9 , base peak), 47 (CH_3O_2).

Lageracetal (I) の塩酸分解 (A) *n*-Butyraldehyde の確認—I 500 mg に conc. HCl 5 ml 加え, 1 hr 加熱, 冷後 ether 抽出, 水洗乾燥後溶媒留去し, 250 mg の 2,4-dinitrophenylhydrazine に 6N HCl 1 ml 加えて加熱, 冷後水を加えて結晶を得, これを CH_3OH で再結. mp 121°. Anal. Calcd. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4$: C, 47.98; H, 4.67; N, 22.01. Found: C, 47.62; H, 4.80; N, 22.22. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ cm⁻¹: 3300, 1600, 1500, 1440, 1360, 1110, 1070. 標品の *n*-butyraldehyde の 2,4-dinitrophenylhydrazone と一致 (混融, IR, TLC).

(B) *n*-Butylalcohol の確認—I 2 g に conc. HCl 5 ml 加え, 1 hr 加熱, これを NaHCO_3 powder で中和し, ether 抽出, 無水 Na_2SO_4 で乾燥後溶媒留去, これにフェニルイソシアナート 3 g 加え, 水浴上 1 hr 加熱, 氷冷して固化させ, さらに石油ベンジンを加えて加熱, 不溶部を除き, 可溶部を濃縮し冷却すると結晶が析出する. 再度石油ベンジンで再結. 無色針状晶 2 g を得. mp 57° (Mettler FP-1). Anal. Calcd. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$: C, 68.37; H, 7.82; N, 7.25. Found: C, 68.19; H, 7.72; N, 7.50. *n*-Butanol から合成した標品のフェニルウレタンと一致 (混融, IR, TLC). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ cm⁻¹: 3250 (NH), 3005 (phenyl 基), 1705, 1545, 1305 (第二アミドの I, II および III 吸収帯), 1585, 1505 (phenyl 基).

Lageracetal (1,1-Dibutoxybutane) の合成 *n*-Butyraldehyde 10 g を塩酸酸性 (1%) *n*-butylalcohol 40 g と混合, 室温で一昼夜放置後炭酸カリウムで中和, ether 抽出, 無水 Na_2SO_4 で乾燥, ether 留去後減圧蒸留. 28.8 g を得. bp 65° (4 mmHg). n_D^{25} 1.4183. Anal. Calcd. $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_2$: C, 71.23; H, 12.95. Found: C, 71.13; H, 13.04. TLC, GLC, IR, NMR, 呈色反応ならびに化学的性状ともオオバナサルズベリ葉から得られる Lageracetal と完全に一致した。

謝辞 元素分析を実施された本学 榊原房夫氏に謝意を表します。質量分析を実施された日立製作所那珂工場応用開発課の諸氏と特に宮城教育大学教授 佐々木慎一博士に謝意を表します。