(Fig. 5). $[\alpha]_D^{20}$: $-160.0 \pm 1.0^\circ$ ($c=0.5$, EtOH).

(+)-Desmotropo-11-norsantonin 前項で得られた (-)-11-norsantonin 96 mg を 55% 硫酸 4 cc と 50° で 8 時間攪拌, 以後ラセミ体 (XXVI) のように処理, mp 225° の無色針状品を得. λ_{max}^{EtOH} 290 m μ (ϵ 2,800). $C_{14}H_{16}O_8$ 計算値 C 72.39, H 6.94, 実験値 C 72.42, H 6.75. $[\alpha]_D^{20}$: $+141.5 \pm 0.5^\circ$ ($c=1.0$, EtOH).

Fig. 5. (-)-11-Norsantonin

武田薬品工業株式会社研究所

U.D.C. 547.659.6 : 615.733.1

122. 石川 尚: 6 β -Hydroxy-3-oxo-11-*epi*-eusantona-1,4-dienic Acid Lactone (Santonin D) の合成別法 (駆虫薬の研究 第 27 報*)

Hisashi Ishikawa: Studies on Anthelmintics. XXVII. Alternate Syntheses of 6 β -Hydroxy-3-oxo-11-*epi*-eusantona-1,4-dienic Acid Lactone (Santonin D).

(Research Laboratory, Takeda Pharmaceutical Industries, Ltd.)

Partial saponification of ethyl 11-ethoxycarbonyl-3-oxoeusanton-4-enate (I) produces two kinds of monoesters (II and XII), which are epimers at C₁₁-position. Bromination-dehydrobromination of these esters affords the corresponding dienone-lactonic esters (V and XV) and their saponification followed by decarboxylation give, from both, 6 β -hydroxy-3-oxo-11-*epi*-eusantona-1,4-dienic acid lactone (XI) or *rac*-santonin D, which is also obtained by the bromination-dehydrobromination of 11-carboxy-3-oxoeusanton-4-enic acid (XVI).

(Received January 18, 1956)

サントニンのラセミ立体異性体6種のうち *rac*-6 β -hydroxy-3-oxo-11-*epi*-eusantona-1,4-dienic acid lactone (XI, *rac*-santonin D) はすでに阿部等により 3-oxo-11-*epi*-eusanton-4-enic acid の臭素化ならびに脱臭化水素化によつて合成されたが¹⁾, その後さらにこれは他の数種の方法によつても生成することが判つた。(XI) は β -santonin の C₆-epimer のラセミ体でラクトン環はシス結合をしていることが知られている。今回は 3-oxo-11-*epi*-eusanton-4-enic acid の C₁₁ にカルボキシ基一個が加わつた 11-carboxy-3-oxo-eusanton-4-enic acid (XVII) およびその monoester から (XI) の合成を企てた。

ethyl 11-ethoxycarbonyl-3-oxoeusanton-4-enate¹⁾ (I) を緩和な条件下に水酸化アルカリでケン化すると, mp 158° (decomp) と mp 145° (decomp) の二種類のモノエステル体が得られ, 両者の生成量はほぼ等しいから C₁₂ と C₁₃ の両エトキシカルボニル基はケン化反応に際して立体的な差違を示さないことが判つた: これらの構造についての証明は続報²⁾ に譲るが, 前者は 11-ethoxycarbonyl-3-oxoeusanton-4-enic acid (II),

* 本研究は, 阿部泰夫: 駆虫薬の研究 (Yasuo Abe: Studies on Anthelmintics) の一部である。

1) Y. Abe, T. Harukawa, H. Ishikawa, T. Miki, M. Sumi, T. Toga: Proc. Japan Acad. **30**, 116(1954); **29**, 113(1953).

2) 石川: 本誌 **76**, 507(1956).

後者は 11-ethoxycarbonyl-3-oxo-11-*epi*-eusanton-4-enic acid (XII) と推定される。(II) に 2 mol の臭素を作用させると mp 165°(decomp) の中性物質と mp 110°(decomp) の酸とが生成する。前者の元素分析値は臭素原子を含有するラクトン体に一致し、またその紫外吸収スペクトルは 248 mμ に極大を示し、2ξ-bromo-6β-hydroxy-3-oxoeusanton-4-enic acid lactone¹⁾ に極似することから、本品は C₂ と C₆ が臭素化された後 C₆ 臭素原子のラクトン化に伴って生成した 2ξ-bromo-11-ethoxycarbonyl-6β-hydroxy-3-oxoeusanton-4-enic acid lactone (III) と考えられ、後者は元素分析値、λ_{max} 253 mμ の紫外吸収極大および後述の反応等から C₆ だけが臭素化され、ラクトン化には至らなかった成積体 6α-bromo-11-ethoxycarbonyl-3-oxoeusanton-4-enic acid (IV) と推定され、これを炭酸水素ナトリウムと処理するとラクトン化して mp 110° の 11-ethoxycarbonyl-6β-hydroxy-3-oxoeusanton-4-enic acid lactone (VI) を生成する。また (XII) と同様に 2 mol の臭素で処理すると mp 162° の bromo lactone ester, 2ξ-bromo-11-ethoxycarbonyl-6β-hydroxy-3-oxo-11-*epi*-eusanton-4-enic acid lactone (XIII) および油状の bromomonoester, 6α-bromo-11-ethoxycarbonyl-3-oxo-11-*epi*-eusanton-4-enic acid (XIV) が得られる。なお (XIV) を炭酸水素ナトリウムで処理するとやはりラクトン化して mp 117° の 11-ethoxycarbonyl-6β-hydroxy-3-oxo-11-*epi*-eusanton-4-enic acid lacton (XVI) になる。diester (I) を臭素化した場合 C₂ 臭素化体のみを生成するが³⁾, monoester 体では C₇ 側鎖の C₆ におよぼす立体障害が減少し、C₆ だけが臭素化された化合物 (IV, XIV) が生成したものと考えられる。(VI), (XVI) はさらに臭素化するとそれぞれ対応する (III), (XIII) を生成する。

ついでこれらのブロム体の脱臭化水素化を試みた。まず bromo acid (IV) を γ-コリジンと煮沸したところ油状体を得たが、その紫外吸収スペクトルは 246 mμ に極大を示し、吸光係数は 9,800 にすぎないし、295 mμ にも ε 3,200 の吸収極大が認められることなどから、(IV) からラクトン化して生成した (VI) と、C₆~7 間で脱臭化水素化されると同時に脱炭酸をうけて生成した ethyl 3-oxoeusantona-4,6-dienate およびその C₁₁-

Fig. 1.

epimer との混合物 (VII) を含むと推定される。これに反し bromo lactone ester (III) および (XIII) の場合は正常な脱臭化水素反応が起り、モノエノン環は交叉共轭型ジエノン環となり、それぞれ mp 150° の 11-ethoxycarbonyl-6 β -hydroxy-3-oxoeusantona-1,4-dienic acid lactone (V) および mp 143° の 11-ethoxycarbonyl-6 β -hydroxy-3-oxo-11-*epi*-eusantona-1,4-dienic acid lactone (XV) が生成する。

(V) および (XV) の水酸化アルカリによるケン化は dienone *trans*-lactone ester⁴⁾ よりやや困難であるが、いずれからも mp 174°(decomp) の dienone lactone acid (IX) が得られ、その他に mp 194°(decomp) の結晶が少量捕捉される。上記ケン化に際しては (V), (XV) のラクトンとエステルがともにケン化をうけて、まず 11-carboxy-6 β -hydroxy-3-oxoeusantona-1,4-dienic acid (VIII) となり、ついで酸性でラクトン化する際 C₁₁ に結合している二つのカルボキシル基のうち C₆ 水酸基に近い方が主として閉環に与かつたため⁵⁾、両者から同一の成績体 (IX) が生じたものと考えられる。副生する mp 194°(decomp) の結晶の元素分析値は dienone lactone acid に一分子の水の加わつたものに一致するが、これが (X) に結晶水のついたものか、あるいはラクトン化が行われないうでジカルボン酸 (VIII) のままで止つたものであるかは少量のため明らかにすることが出来なかつたが、その紫外吸収スペクトルからは (X) の可能性が大きい。

ついで (IX) を γ -コリジンを加熱して脱炭酸すると mp 190° の 6 β -hydroxy-3-oxo-11-*epi*-eusantona-1,4-dienic acid lactone (XI, *rac*-santonin D) のみが生成し、C₁₁-epimer は傍生しないことからこの脱炭酸反応では C₁₁-メチル基の配置は全く変らないことが分つた。つぎに (I), (II) または (XII) をケン化して得られる 11-carboxy-3-oxoeusanton-4-enic acid (XVII) から (XI) の合成を行つた⁶⁾。(XVII) を 2 mol の臭素でブロム化すると 2 ξ ,6 α -dibromo-11-carboxy-3-oxoeusanton-4-enic acid (XVIII) と 2 ξ -bromo-11-carboxy-6 β -hydroxy-3-oxo-11-*epi*-eusanton-4-enic acid lactone (XIX) とが生成し、前者は炭酸アルカリで処理するとラクトン化して後者になる。この bromo lactone acid (XIX) を γ -コリジンと加熱すると脱臭化水素化と脱炭酸反応とが起つて *rac*-santonin D (XI) を生成する。なお mp 224° の化合物も少量副生する。

既報⁴⁾ のようにトランスのラクトン環を持つ 11-carboxy-6 α -hydroxy-3-oxo-11-*epi*-eusantona-1,4-dienic acid lactone およびその C₁₁-epimer を脱炭酸した場合、立体特異的に α -santonin のみが生成するのを認めたが、これに反しラクトン環がシスの場合は前述のように同様の脱炭酸反応により C₁₁ が β -santonin と同一の立体配置をもつ化合物が生成することは極めて注目すべき事実である。

Fig. 2.

終りに本研究に当り終始御指導と御鞭撻を賜つた朝比奈泰彦先生、桑田 智博士、松川泰三博士に謹謝する。また紫外吸収スペクトルを測定された備中、島、仲町氏、元素分析を担当された管、鈴木、塚本、中田、柏木の諸氏に感謝する。

実 験 の 部

11-Ethoxycarbonyl-3-oxoeusanton-4-enic acid (II) および 11-ethoxycarbonyl-3-oxo-11-*epi*-eusanton-4-enic acid (XII) KOH 25 g, 水 25 cc, エタノール 200 cc の溶液に (I)⁵⁾ 50 g を溶解し室温に 1 夜放置、氷酢酸を加え酸性にし、減圧下にエタノールを留去、残留物に水と塩酸を加えエーテルで抽出、エーテル溶

4) Y. Abe, T. Harukawa, H. Ishikawa, T. Miki, M. Sumi, T. Toga: Proc. Japan Acad. **30**, 119 (1954).

5) M. Sumi: Pharm. Bull. (Japan) **4**, 152 (1956).

6) 本合成法に関する特許を昭和 28 年 7 月 3 日に出願したが、その後松井等は著者と同一経路により *rac*-santonin D (XI) を合成した。M. Matsui, et al.: Bull. Chem. Soc. Japan **27**, 5 (1954).

液を NaHCO_3 溶液で抽出し, アルカリ層を塩酸で酸性にする. エーテルで抽出, 水洗, 脱水後エーテルを留去, 残留する赤色油状体にエーテルと石油エーテルを加えて冷蔵, 析出する結晶を濾取, 酢酸エチル-石油ベンジンで洗滌 (39 g). 希メタノールから分別再結晶, mp 158° (decomp) の (II) 15 g と mp 145° (decomp) の (XII) 13.5 g を得. $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 248 m μ (II: ϵ 16,390; XII: ϵ 14,800). $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_5$ 計算値 C 67.06, H 8.13, 実験値 (II): C 67.14, H 8.29; (XII): C 66.91, H 8.30.

2ξ-Bromo-11-ethoxycarbonyl-6β-hydroxy-3-oxoeusanton-4-enic acid lactone (III) および 6α-bromo-11-ethoxycarbonyl-3-oxoeusanton-4-enic acid (IV) (II) 6.2 g をエーテル 300 cc に溶解, 煮沸下に臭素 6.4 g, エーテル 70 cc の溶液を注入, 臭素が消費されたら冷却, 水洗, NaHCO_3 溶液で抽出, 水洗, 脱水後エーテルを留去. 析出する (III) の粗結晶 3.5 g をメタノールから再結晶, mp 165° (decomp) の無色板状晶を得. $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 248 m μ (ϵ 13,010). $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{Br}$ 計算値 C 54.14, H 5.81, 実験値 C 53.71, H 5.79. NaHCO_3 抽出液を塩酸で酸性にしエーテル抽出, 水洗, 脱水後減圧下にエーテルを留去. 析出する (IV) の粗結晶 3.1 g を希メタノールから再結晶, mp 110° (発泡) の無色柱状晶を得. $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 252 m μ (ϵ 15,550). $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 計算値 C 51.43, H 6.74, 実験値 C 51.67, H 6.46.

11-Ethoxycarbonyl-6β-hydroxy-3-oxoeusanton-4-enic acid lactone (VI) 前項で得られた (IV) を NaHCO_3 溶液に溶解し 1 夜放置, 析出する結晶を希メタノールから再結晶, mp 110° の無色柱状晶を得. $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 246 m μ (ϵ 10,400). $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_5$ 計算値 C 67.48, H 7.55, 実験値 C 67.32, H 7.64.

2ξ-Bromo-11-ethoxycarbonyl-6β-hydroxy-3-oxo-11-*epi*-eusanton-4-enic acid lactone (XIII) および 6α-bromo-11-ethoxycarbonyl-3-oxo-11-*epi*-eusanton-4-enic acid (XIV) (XII) 6.2 g をエーテル 300 cc に溶解, 煮沸下に臭素 6.4 g, エーテル 70 cc の溶液を注入, 以後前項と同様に処理し mp 162° の (XIII) 3 g を得. $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 248 m μ (ϵ 13,700). $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{Br}$ 計算値 C 54.14, H 5.81, 実験値 C 53.91, H 5.92. NaHCO_3 抽出液からは油状の (XIV) 1.8 g を得. $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 254 m μ (ϵ 10,310).

11-Ethoxycarbonyl-6β-hydroxy-3-oxo-11-*epi*-eusanton-4-enic acid lactone (XVI) 前項の油状体 (XIV) を NaHCO_3 溶液に溶解, 1 夜放置し析出する結晶をメタノールから再結晶, mp 117° の無色柱状晶を得. $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 246 m μ (ϵ 10,700). $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_5$ 計算値 C 67.48, H 7.55, 実験値 C 67.65, H 7.52.

11-Ethoxycarbonyl-6β-hydroxy-3-oxoeusantona-1,4-dienic acid lactone (V) (III) 0.7 g をピコリン 10 cc と 2 時間煮沸, 冷後エーテルを加え 10% 硫酸, 水, NaHCO_3 溶液, 水で洗滌, 脱水後エーテルを留去. 析出する粗結晶 0.1 g をメタノールから再結晶, mp 150° の無色柱状晶を得. $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 246 m μ (ϵ 15,300). $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_5$ 計算値 C 67.91, H 6.97, 実験値 C 67.87, H 6.69.

11-Ethoxycarbonyl-6β-hydroxy-3-oxo-11-*epi*-eusantona-1,4-dienic acid lactone (XV) (XIII) 3 g を aldehydecollidine 30 cc と 30 分煮沸, 冷後エーテルを加え前項のように処理, mp 143° の無色針状晶 1 g を得. $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 246 m μ (ϵ 13,620). $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_5$ 計算値 C 67.91, H 6.97, 実験値 C 67.95, H 6.69.

6α-Bromo-11-ethoxycarbonyl-3-oxoeusanton-4-enic acid (IV) に対する熱コリジンの作用 (IV) 1 g を γ -collidine 7 cc と 30 分煮沸. 冷後エーテルを加え水, 10% 硫酸, 水, NaHCO_3 溶液, 水で洗滌, 脱水後エーテルを留去し赤色油状体を得. $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 246 m μ (ϵ 9,800), 295 m μ (ϵ 3,200).

11-Ethoxycarbonyl-6β-hydroxy-3-oxoeusanton-4-enic acid lactone (VI) の臭素化と脱臭化水素化 (VI) 3 g をエーテル 100 cc に溶解, 臭素 1.6 g, エーテル 30 cc の溶液を煮沸下に注入, 臭素が消費されたら冷却し水, NaHCO_3 溶液, 水で洗滌, 脱水後減圧下にエーテルを留去. 析出する結晶をメタノールから再結晶, mp 165° (decomp) の (III) 1.2 g を得. 本品を aldehydecollidine と 30 分煮沸し, 前項のように処理, mp 150° の無色柱状晶を得. (V) と混融, 変化なし.

11-Ethoxycarbonyl-6β-hydroxy-3-oxo-11-*epi*-eusanton-4-enic acid lactone (XVI) の臭素化と脱臭化水素化 (XVI) 3 g をエーテル 100 cc に溶解, 臭素 1.6 g, エーテル 30 cc の溶液を煮沸下に注入, 以後前項のように処理し mp 162° , 無色柱状の (XIII) 1.9 g を得. 本品を aldehydecollidine 10 cc と 30 分煮沸, 冷後前項のように処理し mp 143° , 無色柱状品 0.8 g を得. (XV) と混融, 変化なし.

11-Ethoxycarbonyl-6β-hydroxy-3-oxoeusantona-1,4-dienic acid lactone (V) のケン化 (V) 0.9 g を 10% KOH 6 cc と約 30 分加温し溶解, 冷後エーテルで未ケン化物を除き, アルカリ層を塩酸酸性にして暫時加温, 析出した油状体が結晶化する. 氷冷, 濾取, 水洗後希メタノールから分別再結晶, mp 174° (decomp) の (IX) 0.4 g を得. $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 246 m μ (ϵ 14,200). $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 計算値 C 62.32, H 6.54, 実験値 C 62.45, H 6.67. (IX) を分離した母液からは mp 194° (decomp) の無色針状品少量を得. $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 246 m μ (ϵ 12,000). $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 計算値 C 62.32, H 6.54, 実験値 C 62.77, H 6.24.

11-Ethoxycarbonyl-6β-hydroxy-3-oxo-11-*epi*-eusantona-1,4-dienic acid lactone (XV) のケン化 (XV) 1 g を 10% KOH 10 cc と前項のように処理, mp 174° (decomp) の結晶 0.4 g と mp 194° (decomp) の結晶少量を得. いずれも前項で得られた結晶と混融, 変化なし.

11-Carboxy-3-oxoeusanton-4-enic acid (XVII) a) (II) および (XII) の混合物 36 g に KOH 35 g, 水 35 cc, エタノール 350 cc の溶液を加え 3 時間煮沸, 冷後氷酢酸を加え酸性にし, 減圧下にエタノールを留去. 水と塩酸を加え析出する結晶を濾取, 水洗, 乾燥し 25 g の粗結晶を得. メタノールから再結晶, mp 204° (decomp) の無色柱状品. $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 248 m μ (ϵ 12,100). $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_5$ 計算値 C 65.29, H 7.53, 実験値 C 65.43, H

7.25. b) (I) 30 g に KOH 40 g, 水 40 cc, エタノール 300 cc の溶液を加え 1 夜放置, 3 時間煮沸, 冷後 a) のように処理し mp 204°(decomp) の結晶 11 g を得. 標品と一致.

2ξ,6α-Dibromo-11-carboxy-3-oxoeusanton-4-enic acid (XVIII) および 2ξ-bromo-11-carboxy-6β-hydroxy-3-oxo-11-epi-eusanton-4-enic acid lactone (XIX) a) (XVII) 5.9 g をエーテル 300 cc に浮遊, 臭素 6.4 g, 氷酢酸 70 cc の溶液を滴下後暫時煮沸, 臭素が消費されたら減圧下にエーテルを留去, 水を加え氷冷, 析出した結晶を濾取, メタノールから再結晶, mp 188°(decomp) の無色柱状の (XIX) 2.1 g を得. $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 251 mμ (ϵ 12,000). $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{Br}$ 計算値 C 51.76, H 5.19, 実験値 C 51.96, H 5.41. (XIX) を濾取した母液から mp 146°(decomp), 無色柱状品の (XVIII) 1.5 g を得. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Br}_2$ 計算値 C 42.50, H 4.44, 実験値 C 42.21, H 4.61. b) (XVIII) を NaHCO_3 溶液に溶解, 1 夜放置後塩酸で酸性にし, 析出する結晶をエタノールから再結晶, mp 188°(decomp) の結晶を得. a) の (XIX) と一致.

rac-Santonin D (XI) a) (IX) 2 g を γ -collidine 2 cc と 5 分煮沸, 冷後エーテルを加え氷冷. 析出する結晶 1.1 g をメタノールから再結晶, mp 190°, 微黄色柱状品. (XI) の標品¹⁾と混融, 変化なし. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$ 計算値 C 73.14, H 7.37, 実験値 C 72.91, H 7.40. b) (XIX) 1.5 g を γ -collidine 10 cc と 30 分煮沸, 冷後エーテルを加え水, 10% 硫酸, 水, KOH 溶液, 水で洗滌, 脱水後エーテルを留去, 析出する結晶をメタノールから再結晶. mp 190°, 0.4 g. (XI) の標品と混融, 変化なし. KOH 洗液を塩酸で酸性にしエーテル抽出, 水洗脱水後濃縮. 析出する結晶を希メタノールから再結晶, mp 224°, $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 275 mμ (ϵ 10,800).

武田薬品工業株式会社研究所

U.D.C. 547.659.6 : 615.733.1

123. 石川 尚 : サントニンの新転位反応 I 天然産サントニンの転位 (駆虫薬の研究 第 28 報*)

Hisashi Ishikawa : Studies on Anthelmintics. XXVIII. New Rearrangement of Santonin. I. Rearrangement of the Naturally Occurring Santonins.

(Research Laboratory, Takeda Pharmaceutical Industries, Ltd.)

Warming of *l*- α -santonin (Ia) with dimethylformamide in which is dissolved hydrogen halide results in *cis*-reversion of the lactone ring and *l*-6β-hydroxy-3-oxoeusantona-1,4-dienic lactone (VIIIa), or *l*-santonin C is formed. In this reaction, a linear-conjugated dienone compound (IXa), formed by the shift of the double bond, and *l*- α -desmotroposantonin (Va) are produced as by-products, as well as a compound assumed to be the trienone (Xa), with an increase of one double bond. These new rearrangement reactions also proceed similarly in racemic compounds and *rac*-santonin C (VIIIb) is formed from *rac*- α -santonin (Ib), and *rac*-santonin D (XII) from *rac*- β -santonin (XI).

(Received January 18, 1956)

天然産サントニンは鉍酸によつて dienone-phenol 転位をおこし desmotroposantonin になることは古くから知られている. 一方 Grassi-Christaldi¹⁾等は hyposantonin (VI) と isohyposantonin (VII) の立体構造を検討し, 前者はトランスの, 後者はシスのラクトン環を持つものと推論した. Barton²⁾はこれらの結果ならびに santonin oxime (II), oxime acetate (III), phenylhydrazone (IV) 等がいずれも緩和還元によつて hyposantonin (VI, lactone : *trans*) になること等から天然サントニンのラクトン環はトランス型であると断定し, さらに緩和な条件下の dienone-phenol 転位によつて desmotroposantonin (Va, lactone : *cis*) を生ずる際, 同時に惹起するラクトン環のシス化反転機構も説明した.

* 本研究は, 阿部泰夫 : 駆虫薬の研究 (Yasuo Abe : Studies on Anthelmintics) の一部である.

1) Grassi-Christaldi : Gazz. chim. ital. **23**, I 67(1893).

2) D. H. R. Barton : J. Org. Chem. **15**, 467(1950).