H, 5.01; N, 12.30. 本物質は laurilitine (III) picrolonate の標品と混融, 融点降下せず. また IR (Nujol) も完全に一致. picrolonate を常法により遊離塩基に導き, 結晶化を試みたが結晶せず. 本物質は空气中で光線によりすみやかに着色する. $[\alpha]_D^{25} + 111.1^\circ$ ($c=0.63$, EtOH). また本塩基の picrate は MeOH より再結晶. 橙黄色鱗片状結晶. m.p. 210° (decomp.). laurilitine (III) picrate の標品と混融, IR (Nujol) 比較の結果同定確認.

上記 laurilitine (III) picrolonate を汙取分別した CHCl_3 母液から常法により遊離塩基を得た. 本塩基は種々試みたが結晶せず. これを少量の EtOH に溶解し, 60% HClO_4 を加えさらにベンゼンを加えて加熱し水を除いて放置すると結晶析出. 得量 330 mg. EtOH より再結晶. 白色砂状晶. m.p. $204\sim 205^\circ$, $[\alpha]_D^{25} + 82.1^\circ$ ($c=1.84$, EtOH). $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}\cdot\text{ClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ Anal. Calcd.: C, 51.05; H, 5.86; N, 3.14. Found: C, 51.26; H, 5.92; N, 3.10. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$: 285 $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon$ 3.83), $\lambda_{\text{min}}^{\text{EtOH}}$: 255 $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon$ 3.01). 前報¹⁾の市販“タイ国産タブ粉”より得た reticuline (II) perchlorate と混融しても融点降下せず. また IR (Nujol) も完全に一致.

本研究に際しご援助を賜った京都薬科大学 藤井勝也学長, 嶋田玄彌教授, 澤田徳之助助教授に深謝します. また元素分析を担当された京都大学元素分析センターの方々に感謝致します.

京都大学薬学部, 京都薬科大学

〔薬学雑誌〕
YAKUGAKU ZASSHI
84 (4) 367 ~ 371

UDC 547.918 : 582.73

近藤嘉和, 竹本常松: 地榆の成分研究(第1報) Sanguisorbigenin について

Yoshikazu Kondo and Tunematu Takemoto: Studies on the
Constituents of Diyu. I. On Sanguisorbigenin.

(Institute of Pharmacy, Tohoku University School of Medicine*¹)

Examinations were made on the structure of sanguisorbigenin, the genin of sanguisorbin, a saponin contained in *Sanguisorba officinalis* L. The formula (I) derived from this examination was found to be identical with that of tomentosolic acid, whose structure had been determined as 19-dehydro-20-*epi*-ursolic acid (XVII), obtained from *Vangueria tomentosa*.

(Received November 27, 1963).

地榆はワレモコウ (*Sanguisorba officinalis* L.)*² の根茎を乾燥したものである. これより得られるサポニン sanguisorbin のゲニン体 sanguisorbigenin についてはすでに古くから研究^{2~5)}されているが, まだその構造の決定をみていない.

sanguisorbigenin (I), m.p. $269\sim 270^\circ$, $[\alpha]_D^{25} + 15.2 \pm 2^\circ$, $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_3$ は monomethyl ester (II), m.p. $198\sim 200^\circ$, $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_3$; monoacetate (III), m.p. 315° (decomp.), $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_4$; methyl ester acetate (IV), m.p. $240\sim 241^\circ$, $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}_4$ を与えることから, 3個の酸素原子のうち2個は carboxyl 基の酸素, 1個は水酸基の酸素として存在することがわかった. I は Liebermann-Burchard 反応 (L.B. 反応) 紫色~紅色を呈し, またすでに藤井ら⁴⁾が I のゼレン脱水素反応により sapotaline (1,2,7-trimethylnaphthalene) を得ていることから, I は triterpenoid であると思われる. ただし I~IV はいずれも IR スペクトルで endomethylene に基づく吸収をもたないから lupeol type のものではない.

I はジアゾメタンにより容易に II となるが, ジメチル硫酸では多量の原料を回収することより oleanolic

*¹ Kita-4-bancho, Sendai.

*² ワレモコウの学名についてはまだ完全に確定されたわけではないので, ここでは文献 1 にしたがった.

1) 大井: “日本植物誌” 第3版, 648 (1959), 至文堂.

2) 藤井, 島田: 本誌, 53, 634 (1933).

3) 小竹, 阿部: 理研報, 12, 694 (1933).

4) 藤井, 島田: 本誌, 54, 735 (1934).

5) 松川: 本誌, 54, 965 (1934).

acid, ursolic acid に見られるよう四級炭素についた carboxyl 基の存在が予想された。このことは以下述べる NMR スペクトルからも支持されている。

Ⅲ の NMR は $\delta=5.46$ p.p.m.*³ に三置換二重結合, 4.45 p.p.m. に acetoxyl 基の付根に存在する proton, 3.16 p.p.m. に diallylic proton に基づく signal を示す。Ⅰを氷酢酸中濃塩酸と煮沸すると acetyl isosanguisorbigenin δ -lactone (V), $C_{32}H_{48}O_4$, m.p. 297~300° を生じる。本品の IR (KBr) は 1736 cm^{-1} に δ -lactone に基づく吸収を示し, また NMR で三置換二重結合の olefinic proton および diallylic proton の signal を消失し, 4.49 p.p.m. に proton 1 個に相当する triplet, また 1.33 p.p.m. (3H) に $-\text{O}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ と assign される signal を示す。このことは δ -lactone の水酸基側は四級炭素に結合していること, さらにラクトン化に際し三置換二重結合の移動が起こり, 四置換二重結合が生じたことを意味する。triterpenoid 中に含まれる三置換二重結合は鉍酸により安定型の四置換になることが知られている。V はなおテトラニトロメタン反応陽性であるから, Ⅰの中に三置換ならびに四置換二重結合を含むことが確実となった。さらに V の NMR で 1.03 p.p.m. に $J=6.5$ c.p.s. の doublet を示すことは sanguisorbigenin の母核が α -amyrin type であることを強く示唆している。

V をエタノール性水酸化カリウムで加水分解すると isosanguisorbigenin δ -lactone (Ⅵ), $C_{30}H_{46}O_3$, m.p. 273~275° を与える。

V をテトラヒドロフラン中 LiAlH_4 で還元すると isosanguisorbigenintriol (Ⅶ), $C_{30}H_{50}O_3$, m.p. 261~262° を生じる。Ⅶはピリジン中無水酢酸と加熱する条件下でアセチル化しても IR (KBr) でなお 3509 cm^{-1} に遊離水酸基の存在を示す diacetate (Ⅷ), $C_{34}H_{54}O_5$, m.p. 211~219° を与えることから三級水酸基の新生を知り, 先の V の NMR の結果を合わせメチル基を保有する四置換二重結合の存在が確実となった。Ⅷの NMR で 4.37 p.p.m. に $J=12.7$ c.p.s. の AB type quartet が見られるから, carboxyl 基は四級炭素についていることが確実である。さらに Ⅰを pyrolysis すると簡単に炭酸ガスを放って norsanguisorbigenol (Ⅸ), $C_{28}H_{46}O$, m.p. 202~203° を生じることからもよく首肯される。

V において 1.03 p.p.m. の doublet が Ⅷにおいてもほぼ同じ位置 ($\delta=1.06$ p.p.m.) にみられることから, E 環を boat form とすれば 19 および 20 位の methyl 基はともに α 配位をとっていると思われる。

Ⅱを氷酢酸-無水酢酸混合物中 *p*-toluenesulfonic acid と加熱して retro-pinacolone 転位を試みたが, 得られたものは Ⅳのみで目的を達しなかった。そこで Ⅱを pyridine-chromic acid complex で酸化して methyl sanguisorbigenone (X), $C_{31}H_{46}O_3$, m.p. 213~216° を得, さらに LiAlH_4 で還元して diol (Ⅺ), $C_{30}H_{48}O_2$, m.p. 184~186° に導いた。本品は Ⅳを同様 LiAlH_4 で還元して得たものと混融試験, IR 所見より同一物なることを認めた。したがって水酸基の配位は equatorial である。Ⅺは acetonid を作らず, 酢化により diacetate (Ⅻ), $C_{34}H_{52}O_4$, m.p. 140~145° を与える。acetoxyl 基の付根の proton が triplet であるから水酸基の位置としては一般的な 3 位が考えられる。それゆえ, carboxyl 基は 4 位に存在しない。

既知五環酸性 triterpenoid の carboxyl 基の位置として通常 4, 17 位が考えられるが, 4 位の可能性は上述した反応より一応否定されたので 17 位が残される。17 位の carboxyl 基が δ -lactone を結ぶ位置として 12, 14, 20 位がそれぞれ考えられるが, 12 位は V の NMR で lactone の付着した位置に proton をもたないこと, ならびに triol (Ⅶ) が三級水酸基を有することから否定され, また 14 位は V の NMR で low field に shift した methyl 基 ($-\text{O}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_3$) の説明に不十分である。それゆえ, 一番妥当な位置として $\Delta^{19(20)}$ がよい。

さきに述べたように Ⅰには 2 個の二重結合が存在している。四置換二重結合を $C^{19(20)}$ におくと diallyl な位置に 1 個の proton をもつ三置換二重結合は $C^{12(13)}$ のみとなる。この位置を化学的に定めるためつぎの反応を行った。

Ⅲを氷酢酸中クロム酸酸化して, m.p. 261~265°, $C_{32}H_{48}O_5$ (Ⅳ) および m.p. 276~278°, $C_{32}H_{44}O_6$ (Ⅴ) を得た。Ⅳは IR (KBr) で 3521 cm^{-1} に水酸基, 1761 cm^{-1} に γ -lactone に基づく吸収を示し, Ⅴは IR (KBr) で水酸基の吸収がみとめられず, 1767, 1732, 1709 (肩) cm^{-1} に吸収を有し γ -lactone 体である。このように Ⅳ, Ⅴともに γ -lactone 環をもつが, 17-carboxyl 基と γ -lactone を結ぶ位置として $\Delta^{12(13)}$ が考えられ,

*³ Internal standard として TMS を用い, TMS=0 p.p.m. とした。

XIV は lactone 化と同時に 12 位に水酸基が導入され、さらに酸化が進んで XV を生じたものと考えられる。

IV をジオキサン中二酸化セレンで処理し,*4 直ちに鉍酸で処理すると acetyl sanguisorbigenindiene δ -lactone (XVI), $C_{32}H_{46}O_4$, m.p. 298~302° を生じる。XVI は UV スペクトルで heteroannular diene 特有の λ_{max}^{EtOH} mp (log ϵ): 252 (4.36), 260 (4.45) および 270 (4.30) を示す。

以上の実験事実より sanguisorbigenin の平面構造として I を推定したが、最近 Barton ら⁶⁾ は *Vangueria tomentosa* より単離した triterpene, tomentosolic acid に XVII 式を与えている。XVII と I はその誘導体の融点が類似しているので、Barton 教授に請い methyl tomentosolate および methyl tomentosolate acetate の恵与をうけ IR (KBr) を比較したところ全く一致した。

*4 Al_2O_3 クロマトグラフィーにかけ、m.p. 215~217° の板状晶を得たが構造不明 (実験の部参照)。

6) D. H. R. Barton, H. T. Cheung, P. J. L. Daniels, K. G. Lewis, J. F. McGhie: J. Chem. Soc., 1962, 5163.

実 験 の 部^{*5}

NMR の sampling は真空装置 ($10^{-5.3}$ ~ $10^{-4.7}$ mm. Hg) 中 0.5 mole の CDCl_3 溶液とし、脱ガスをを行った。装置は Varian V-4311 型 NMR spectrometer (60 Mc.) を使用し、標準チャート法 (benzene-cyclohexane 間を 5.75 p.p.m.) により chemical shift の算出を行なった。IR は日立 EPI-2 型 (NaCl プリズム) を使用し、波数はポリスチレンフィルムで補正した。

Sanguisorbigenin (I) sanguisorbin を 5% EtOH 性 HCl で加水分解し、得られたゲニンを K 塩として精製後、HCl で分解。MeOH より再結晶。無色針状晶。m.p. 269~270°. $[\alpha]_D^{25} +15.2 \pm 2^\circ$ ($c=1.83$, pyridine). $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ 反応黄色。L.B. 反応紫色。 $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Anal. Calcd.: C, 76.22; H, 10.24. Found: C, 76.43; H, 10.24. IR (KBr) cm^{-1} : 3436, 1698.

Methylsanguisorbigenin (II) I 2 g. を Et_2O に溶かし、 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}(\text{NO})\text{CH}_3$ 3 g. より製した $\text{CH}_2\text{N}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 溶液を加え一夜放置。AcOH で過剰の CH_2N_2 を分解後、10% KOH とふり未反応物を去る。水洗後溶媒を去り MeOH より再結晶。無色菱状晶あるいは針状晶。m.p. 198~200°. $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_3$ Anal. Calcd.: C, 79.43; H, 10.32. Found: C, 79.37; H, 10.31. IR (KBr) cm^{-1} : 3597, 1715. メチル化を $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ で行なっても同じ ester (II) を生じたが原料回収が多い。

Sanguisorbigenin acetate (III) I を pyridine および Ac_2O と 5 hr. 水浴上で加熱。脱色炭処理後、MeOH より再結晶。無色柱状晶。m.p. 315°(decomp.). $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_4$ Anal. Calcd.: C, 77.37; H, 9.74. Found: C, 77.65, 77.13; H, 9.77, 9.71. IR (KBr) cm^{-1} : 3279, 1724, 1698 (肩), 1271, 1242. $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ 反応黄色。L.B. 反応紫色。

Methylsanguisorbigenin acetate (IV) a) II 200 mg. を pyridine 6 ml., Ac_2O 3 ml. と水浴上 2.5 hr. 加熱。水中にかけ析出する結晶を $\text{CHCl}_3 + \text{MeOH}$ 混液より再結晶。無色針状晶。m.p. 240~241°. $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}_4$ Anal. Calcd.: C, 77.60; H, 9.87. Found: C, 77.20; H, 9.67. IR (KBr) cm^{-1} : 1733, 1242.

b) III 300 mg. を CHCl_3 に溶かし、 $\text{CH}_3\text{N}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 溶液を加えメチル化。溶媒を去って $\text{CHCl}_3 + \text{MeOH}$ 混液より再結晶。無色針状晶。m.p. 237~238°. 本品は a) 法により製したものと IR (KBr) で一致。

Acetyl isosanguisorbigenin δ -lactone (V) I 1.0 g. を AcOH 15 ml. に熱時溶かし煮沸しながら conc. HCl 10 ml. を滴下。しばらくすれば結晶析出。さらに 1 hr. ゆるやかに煮沸 (液はやや紫色を呈す)。結晶を集め中性となるまで水洗。 $\text{CHCl}_3 + \text{MeOH}$ 混液より再結晶。収量 800 mg. 無色板状あるいは柱状晶。m.p. 297~300°. $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_4$ Anal. Calcd.: C, 77.37; H, 9.74. Found: C, 77.27; H, 9.63. IR (KBr) cm^{-1} : 1733, 1247. $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ 反応黄色。L.B. 反応紅色。

Isosanguisorbigenin δ -lactone (VI) V 100 mg. を EtOH に溶かし、約 2% になるように KOH を加え 2 hr. 煮沸。EtOH を留去し HCl 酸性とし析出する結晶を aq. MeOH より再結晶。無色針状晶。m.p. 273~275°. $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_3$ Anal. Calcd.: C, 79.24; H, 10.20. Found: C, 79.56; H, 10.08. IR (KBr) cm^{-1} : 3559, 1730.

Isosanguisorbigenintriol (VII) V 500 mg. を tetrahydrofuran 50 ml. に溶かし、 LiAlH_4 0.5 g. を少量ずつ加えて 2 hr. 攪拌後、40 min. ゆるやかに還流。一夜放置後、水で LiAlH_4 を分解。無機物を汙別。無機物は Soxhlet を用いて CHCl_3 抽出。両者を合し溶媒を留去、析出した結晶を aq. MeOH あるいは Et_2O より再結晶。無色針状晶。m.p. 261~262°. $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_3$ Anal. Calcd.: C, 78.55; H, 10.99. Found: C, 77.38; H, 11.01. IR (KBr) cm^{-1} : 3436. 本品は L.B. 反応紫色。MeOH, EtOH に易溶、 CHCl_3 , benzene に可溶、 Et_2O に難溶、水に不溶。

Isosanguisorbigenintriol diacetate (VIII) VII 200 mg. を pyridine 15 ml. に溶かし、 Ac_2O 6 ml. を加え水浴上 5 hr. 加熱。水中にかけ析出した沈殿を Et_2O に溶かし 11×70 mm. の Al_2O_3 柱を通導。 Et_2O で展開溶出。aq. MeOH より再結晶。無色針状晶。m.p. 211~219° (195° 付近より軟化)。収量 180 mg. $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{O}_5$ Anal. Calcd.: C, 75.23; H, 10.03. Found: C, 75.04; H, 10.00. IR (KBr) cm^{-1} : 3509, 1736, 1708, 1242. L.B. 反応紫色。

VIII の加水分解 VIII 50 mg. を MeOH 5 ml. に溶かし、10% EtOH 性 KOH を加え 2 hr. 水浴上で還流。溶媒を除き水を加えて析出する沈殿を集め、中性となるまで水洗後、aq. MeOH より再結晶。無色板状晶。m.p. 254~257°. $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_3$ Anal. Calcd.: C, 78.55; H, 10.99. Found: C, 78.28; H, 10.71. 本品は IR (KBr) で triol (VII) と一致。

Norsanguisorbigenol (IX) I 500 mg. を N_2 気流中 300° に加熱すると発泡しながら溶融。冷後 Et_2O に溶かし 10% KOH とふり兩層間に析出する I-K 塩を除き、 Et_2O 層は水洗、乾燥後溶媒留去。MeOH より再結晶。無色針状晶。m.p. 202~203°. $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}$ Anal. Calcd.: C, 84.81; H, 11.29. Found: C, 84.53; H, 11.05.

Methylsanguisorbigenone (X) II 100 mg. を pyridine に溶かし pyridine- CrO_3 complex (CrO_3 400 mg. と pyridine 5 ml. より製す) を加え一夜放置。多量の水中にかけ放置すると褐色結晶析出。benzene に溶かし 8×75 mm. の Al_2O_3 柱を通導、benzene で展開溶出。溶媒を去ると結晶析出。 $\text{CHCl}_3 + \text{MeOH}$ 混液より再結晶。

*5 融点はすべて未補正。

無色板状晶.*6 m.p. 213~216°. $C_{31}H_{46}O_3$ Anal. Calcd.: C, 79.78; H, 9.94. Found: C, 79.69; H, 9.92. IR (KBr) cm^{-1} : 1727, 1704.

Oxime (XI) X と $H_2NOH \cdot HCl$, $AcONa$ より製す. MeOH より再結晶. 無色針状晶. m.p. 241~242°. $C_{31}H_{47}O_3N$ Anal. Calcd.: N, 2.91. Found: N, 3.15.

X の $LiAlH_4$ による還元 X 80 mg. を abs. Et_2O に溶かし, 攪拌しながら $LiAlH_4$ 40 mg. を含む Et_2O 溶液を滴下. 1 hr. 後 $LiAlH_4$ を分解. 無機物を除き Et_2O を留去. MeOH より再結晶. 無色板状晶. m.p. 184~185°. $C_{30}H_{48}O_2$ Anal. Calcd.: C, 81.76; H, 10.98. Found: C, 81.96; H, 10.77. 本品は別法により製した XII と IR (KBr) で一致.

II と p -Toluenesulfonic acid の反応 II 150 mg. を Ac_2O - $AcOH$ 等量混液に溶かし p - $CH_3C_6H_4SO_3H$ 30 mg. を加え水浴上 30 min. 加温. 減圧下に溶媒を去り, 水を加え析出する結晶を $CHCl_3$ +MeOH 混液より再結晶. 無色針状晶. m.p. 238~240°. $C_{33}H_{50}O_4$ Anal. Calcd.: C, 77.60; H, 9.87. Found: C, 77.58; H, 9.75. 本品は IV と IR (KBr) で一致.

Sanguisorbigenindiol (XII) IV 140 mg. を無水 tetrahydrofuran 20 mg. に溶かし, $LiAlH_4$ 100 mg. を攪拌しながら少量ずつ加え還元. 2hr. 後 $AcOEt$ で過剰の $LiAlH_4$ を分解. 無機物を除き MeOH より再結晶. 無色板状晶. m.p. 184~186°. $C_{30}H_{48}O_2$ Anal. Calcd.: C, 81.76; H, 10.98. Found: C, 81.59; H, 10.82. IR (KBr) cm^{-1} : 3460, 1631.

Sanguisorbigenindiol acetate (XIII) XII 100 mg. を pyridine 3 ml. に溶かし Ac_2O 1 ml. とともに水浴上 3 hr. 加熱. 水中にあげ析出する結晶を脱色炭処理後, Et_2O に溶かし 7×30 mm. の Al_2O_3 柱を通導. Et_2O で展開溶出. MeOH より再結晶. 無色凝集針状晶. m.p. 140~145°. $C_{34}H_{52}O_4$ Anal. Calcd.: C, 77.82; H, 9.99. Found: C, 78.18; H, 10.16. IR (KBr) cm^{-1} : 1739, 1238.

XIII の加水分解 XIII 100 mg. を MeOH に溶かし, 10% $EtOH$ 性 KOH を加え 2 hr. 還流. 溶媒を除き水を加えると沈殿が析出. 水洗乾燥後, MeOH より再結晶. 無色凝集板状晶. m.p. 186~189°. 本品は XII と混融して融点降下を示さず, IR (KBr) も一致.

III のクロム酸酸化 III 1 g. を $AcOH$ 50 ml. に溶かし CrO_3 1 g. を含む $AcOH$ 50 ml. を攪拌下に 1.5 hr. かけて滴下. 一夜室温に放置した後多量の水の中に注入. 析出した沈殿を集め Et_2O に溶かし 10% KOH でふり, ついで水洗後溶媒留去. MeOH を加えて放置すると結晶析出. MeOH で再結晶すると初め黄色針状晶 (XV), ついで無色針状晶 (XIV) が析出するから MeOH より数回分別再結晶. 無色針状晶 (XIV), m.p. 261~265°. $C_{32}H_{48}O_5$ Anal. Calcd.: C, 74.96; H, 9.44. Found: C, 74.59; H, 9.42. IR (KBr) cm^{-1} : 3521, 1761, 1733, 1692, ca. 1247. 黄色針状晶 (XV), m.p. 276~278°. $C_{32}H_{44}O_6$ Anal. Calcd.: C, 73.25; H, 8.45. Found: C, 73.49; H, 8.56. IR (KBr) cm^{-1} : 1767, 1732, 1709 (肩), 1241. 本品は L. B. 反応陰性.

Acetyl sanguisorbigenindiene δ -lactone (XVI) IV 100 mg. を dioxane に溶かし SeO_2 100 mg. を加え一夜室温に放置. Se を除き減圧下に溶媒を留去. $AcOH$ 5 ml. に溶かし con. HCl 2 ml. を加え煮沸. 水を加え析出した結晶を集め水洗後, $CHCl_3$ +MeOH 混液より再結晶. 無色板状晶. m.p. 298~302°. $C_{32}H_{46}O_4$ Anal. Calcd.: C, 77.69; H, 9.37. Found: C, 77.41; H, 9.27. IR (KBr) cm^{-1} : 1732, ca. 1248. UV: λ_{max}^{EtOH} m μ (log ϵ): 252 (4.36), 260 (4.45), 270 (4.30).

IV の SeO_2 酸化 IV 200 mg. を dioxane 15 ml. に溶かし SeO_2 200 mg. を加え一夜放置. SO_2 で分解, Se を除去後減圧濃縮. 残渣を benzene に溶かし Al_2O_3 柱を通導, benzene で展開溶出. MeOH より再結晶. 無色板状晶. m.p. 215~217°. Anal. Found: C, 77.27; H, 10.21. IR (KBr) cm^{-1} : 1730, 1238. UV: λ_{max}^{EtOH} diene なし.

本研究において元素分析を実施された本学薬学科ならびに理学部化学科元素分析室, IR スペクトルを測定された本学薬学科 IR 測定室ならびに本学非水研 IR 測定室の方々に感謝します. また貴重なサンプルを恵与下さいました London 大学の Barton 教授に深謝致します.

東北大学医学部薬学科

*6 MeOH より再結晶すると無色柱状晶となる.