薬学雑誌
YAKUGAKU ZASSHI
89 (7) 954—958 (1969)

UDC 581.19 : 582.67 : 547.92.02

Cimicifuga 属植物の成分研究 (第5報¹⁾) オオバシヨウマの成分 その5
25-O-Acetylcimigenol, Dehydroxy-15-O-methylcimigenol
および 15-O-Methylcimigenol の構造

竹本常松, 草野源次郎
東北大学薬学科²⁾

Studies on the Constituents of *Cimicifuga* spp. V.¹⁾ Constituents of
Cimicifuga acerina. (5). Structures of 25-O-Acetylcimigenol,
Dehydroxy-15-O-methylcimigenol and 15-O-Methylcimigenol

TSUNEMATSU TAKEMOTO and GENJIRO KUSANO
Pharmaceutical Institute, Tohoku University²⁾

(Received December 20, 1968)

Three new triterpenes, named 25-O-acetylcimigenol(I), dehydroxy-15-O-methylcimigenol(VI) and 15-O-methylcimigenol(VIII), were obtained from the hypogenous part of *Cimicifuga acerina* and their structures were determined.

I, mp 193—194°, $[\alpha]_D^{25} + 39.3^\circ$, $C_{32}H_{50}O_6$, leads to cimigenol(II) and cimigenyl diacetate (V), of which structures were determined, by hydrolysis and acetylation, respectively. I forms a diketone derivative(III), mp 211—212°, $C_{32}H_{46}O_6$ and a monoketo derivative (IV), mp 175—175.5°, $C_{32}H_{48}O_6$ by oxidation.

VI, mp 222—223°, $[\alpha]_D^{25} + 38.5^\circ$, $C_{31}H_{48}O_4$ forms an acetate (VII), mp 186—187°, $[\alpha]_D^{25} + 42.6^\circ$, $C_{33}H_{50}O_5$, which is obtained from 15-O-methylcimigenol (VIII), on acetylation and dehydration.

VIII, mp 199.5—200.5°, $[\alpha]_D^{25} + 38.9^\circ$, $C_{31}H_{50}O_5$, forms an acetate (IX), mp 124—125°, $[\alpha]_D^{25} + 45.7^\circ$, $C_{33}H_{52}O_6$ and a keto derivative (X), mp 156—157°, $C_{31}H_{48}O_5$, by acetylation and oxidation, respectively. VIII, also, is synthesized from cimigenyl diacetate II (V) by reaction with dry methanol and conc. H_2SO_4 following hydrolysis.

著者等は第1報³⁾においてオオバシヨウマ *Cimicifuga acerina* から10種の結晶成分を得たことを報告したが、その後の検索で新たに3種の結晶を単離し、それらの構造を検討した。その結果、それらは cimigenol (II)⁴⁾ の誘導体であることが明らかになったので、25-O-acetylcimigenol (I), dehydroxy-15-O-methylcimigenol (VI), 15-O-methylcimigenol (VIII) と命名した。

I はオオバシヨウマ地下部のメタノールエキスをベンゼンで抽出、得られたベンゼン可溶部をアルミナクロマトに付し、methylcimigenol (XI)¹⁾ とともに得られるもので、シリカゲルクロマトと再結晶により分離した。mp 193—194°, $[\alpha]_D^{25} + 39.3^\circ$, $C_{32}H_{50}O_6$ の無色針状晶で、IR スペクトルでは 3600—3300 cm^{-1} に水酸基による吸収, 1739, 1230 1021 cm^{-1} にアセトキシル基による吸収が認められる。核磁気共鳴 (NMR) スペクトルでは 0.37 ppm と 0.65 ppm にシクロプロパンの孤立メチレンによる特徴的な1対の2重線が認められるとともに、1.42, 1.48 ppm にアセトキシル基のつけ根のメチル基, 1.99 ppm にアセチルメチル基, 3.25 ppm に水酸基のつけ根のプロトン各1個によるシグナルが認められる。その他 3.89 ppm に 2H, 4.38 ppm に 1H が認められるが、これらのシグナルは cimigenol の誘導体に共通なものである (Table 1)。Cimigenyl diacetate II (V)⁴⁾ の NMR スペクトルで $C_{26,27}$ のメチル基のシグナルが 1.40, 1.45 ppm に認められたことや cimigenol 誘導体のうち C_3 につく水酸基が遊離の形で存在しているもの (II, VI, VIII, XI) では、そのつけ根のプロトン

1) 第4報: 竹本常松, 草野源次郎, 薬誌, 88, 623 (1968).

2) Location: Aobayama, Sendai.

3) 竹本常松, 草野源次郎, 山本信子, 薬誌, 86, 1006 (1966).

4) 竹本常松, 草野源次郎, 薬誌, 87, 1569 (1967).

が 3.25 ppm に多重線として認められることなどを考慮すると 25-O-acetylcimigenol に対して I 式が推定される。このことは I を加水分解して cimigenol (II) に導くとともに、I をアセチル化して cimigenyl diacetate II (V) に誘導したことによって確証された。なお、I の NMR スペクトルの各シグナルの同定を確実にするために、I を酸化し、モノケトン体 (IV) とジケトン体 (III) を得、検討した (Table 1)。

VI および VIII はオオバショウマの配糖体画分をメタノール性塩酸で処理後、酢酸エチル可溶部についてアルミナクロマトおよびシリカゲルクロマトを行なって分離したものである。Dehydroxy-15-O-methylcimigenol (VI) は mp 222—223°, $[\alpha]_D^{25} + 38.5^\circ$, $C_{31}H_{48}O_4$ の無色針状晶で、IR スペクトルでは 3300 cm^{-1} に水酸基、 1660 , 905 cm^{-1} に末端メチレン基による吸収が認められる。NMR スペクトルでは 0.36 ppm と 0.63 ppm にシクロプロパンの孤立メチレンによる特徴的な 1 対の 2 重線が認められるとともに、1.69 ppm にビニルメチル基、3.43 ppm にメトキシ基、4.73 ppm と 5.03 ppm にビニルプロトン各 1 個によるシグナルが認められる。VI をピリジン中無水酢酸でアセチル化すると mp 186—187°, $[\alpha]_D^{25} + 42.6^\circ$, $C_{33}H_{50}O_5$ のアセテート (VII) が得られる。VII の赤外線吸収 (IR) スペクトルでは水酸基による吸収が認められず、NMR スペクトルではシクロプロパンのメチレン、ビニルメチル基、アセチル基、メトキシ基各 1 個、ビニルプロトン 2 個、2 級メチル基 1 個、3 級メチル基 4 個、エーテル酸素のつけ根のプロトン 3 個、アセトキシ基のつけ根のプロトン 1 個によるシグナルが認められる。特にビニルメチル基、ビニルプロトン、3.82 ppm のエーテル酸素のつけ根のプロトンの各シグナルは dehydroxycimigenyl diacetate (XII)⁴⁾ で観察されたものと一致している (Table 1)。以上のことから、VI は後述する 15-O-methylcimigenol (VIII) の C_{25} 水酸基が C_{26} の方向へ脱水したものと推定される。そこで VIII から得られた 15-O-methylcimigenyl acetate (IX) をピリジン中オキソ塩化リンで脱水反応に付したところ、VII が得られた。後述するように VIII は cimigenol (II) と化学的に関係づけられているので、dehydroxy-15-O-methylcimigenol は VI 式で示されるとの結論に達した。

15-O-Methylcimigenol (VIII) は mp 199.5—200.5°, $[\alpha]_D^{25} + 38.9^\circ$, $C_{31}H_{50}O_5$ の無色針状晶で、IR スペクトルでは 3300 cm^{-1} に水酸基による吸収が認められる。NMR スペクトルでは 0.36 ppm と 0.63 ppm にシクロ

TABLE I. Chemical Shifts in NMR Spectra of I—XIV
(ppm from TMS (Internal))

Substances	Solvent	Cyclopropane methylene	C_3 -H	C_{15} -H	C_{23} -H	C_{24} -H	C_{26} , C_{27}
I	$CDCl_3$	0.37, 0.65	3.25	3.89	4.38	3.89	1.42, 1.48
	pyridine	0.35, 0.62	3.5	4.29	4.58	4.11	1.67
II	$CDCl_3$	0.36, 0.64	3.25	3.86	4.45	3.40	
	pyridine	0.31, 0.58	3.52	4.18	4.57	3.70	
III	CCl_4	0.58			4.33	3.93	1.37, 1.42
IV	CCl_4	0.58		3.84	4.34	3.84	1.34, 1.42
V	$CDCl_3$	0.37, 0.65	4.57	3.89	4.39	3.89	1.41, 1.46
VI	$CDCl_3$	0.36, 0.63	3.25	3.45	4.10	3.92	1.69 (3H) 4.73, 5.03 (2H)
							1.69 (3H) 4.71, 4.91 (2H)
VII	CCl_4	0.34, 0.63	4.42	3.37	4.09	3.82	
VIII	$CDCl_3$	0.36, 0.64	3.23	3.49	4.18	3.39	1.18
IX	CCl_4	0.35, 0.62	4.45	3.36	4.13	3.25	1.10
	benzene	0.17, 0.46	4.70	3.52	4.22	3.27	
X	CCl_4	0.57		3.41	4.18	3.27	
	benzene	0.22, 0.52		3.54	4.26	3.29	
XI	$CDCl_3$	0.36, 0.63	3.25	3.87	4.44	3.40	
	pyridine	0.31, 0.57	3.50	4.17	4.56	3.80	
XII	CCl_4	0.37, 0.70	4.43	5.29	4.04	3.85	1.57 (3H) 4.71, 4.91 (2H)
XIII	$CDCl_3$	0.65		3.91	4.41	3.45	
XIV	$CDCl_3$	0.63		4.02	4.53	3.57	
	pyridine	0.50, 0.69		4.12	4.67	3.60	

プロパンの孤立メチレンによる 1 対の 2 重線, 3.43 ppm にメトキシ基によるシグナルが認められる外に, 2 級メチル基 1 個, 3 級メチル基 6 個, 水酸基のつけ根のプロトン 1 個, エーテル酸素のつけ根のプロトン 3 個に相当するシグナルが認められる. VIII をピリジン中無水酢酸でアセチル化すると mp 124—125°, $[\alpha]_D^{25} + 45.7^\circ$, $C_{33}H_{52}O_6$ のアセテート (IX) が得られる. また, VIII をピリジン中無水クロム酸で酸化すると mp 156—157°, $C_{31}H_{48}O_5$ の無色板状晶のケトン体 (X) が得られる. X の IR スペクトルでは 3470 cm^{-1} に水酸基, 1700 cm^{-1} に 6 員環あるいはそれ以上の環上のケトンによる吸収が認められる. また, その NMR スペクトルは cimigenone (XIII),⁴⁾ methylcimigenone (XIV)¹⁾ のそれらと比較して類似している (Table 1). 以上のことから VIII は

	R ₁	R ₂	R ₃
I :	$\beta\text{-OH}, \alpha\text{-H}$	OH, H	COCH ₃
II :	$\beta\text{-OH}, \alpha\text{-H}$	OH, H	H
III :	O	O	COCH ₃
IV :	O	OH, H	COCH ₃
V :	$\beta\text{-OAc}, \alpha\text{-H}$	OH, H	COCH ₃
VIII :	$\beta\text{-OH}, \alpha\text{-H}$	OCH ₃ , H	H
X :	$\beta\text{-OAc}, \alpha\text{-H}$	OCH ₃ , H	H
XI :	O	OCH ₃ , H	H
XII :	$\beta\text{-OH}, \alpha\text{-H}$	OH, H	CH ₃
XIII :	O	OH, H	H
XIV :	O	OH, H	CH ₃

	R ₁	R ₂
VI :	$\beta\text{-OH}, \alpha\text{-H}$	OCH ₃ , H
VII :	$\beta\text{-OAc}, \alpha\text{-H}$	OCH ₃ , H
XII :	$\beta\text{-OAc}, \alpha\text{-H}$	OAc, H

methylcimigenol (XI) と同様に cimigenol (II) の 3 個の水酸基のうち 1 個がメチル化されたものであることがわかる. VIII において C₃ 水酸基が残っていることは明らかであるから, C₁₅ 水酸基がメチル化されたものと考えざるを得ない. 事実 IX を脱水してイソプロペニル化合物 (VII) へ導きえたことは, これらの推定が正しいことを示している. 以上のことから 15-O-methylcimigenol (VIII) に対し VIII 式が提出されるが, 化学的にも cimigenyl diacetate II (V) を無水メタノール・濃硫酸で処理後アルカリを用いて加水分解を行ない, VIII を誘導することができたので, 上記の推定が正しいことが確認された.

実験の部⁵⁾

25-O-Acetylcimigenol (I) の単離 1968 年 6 月宮城県宮城郡宮城町作並温泉郷の山中で採集したオオバショウマ *C. acerina* の地下部について風乾後その 7 kg を粗切して MeOH で温時抽出, 1 回 20 liter の MeOH を用いて 3—4 hr 還流. この操作を 5 回行なった後, 抽出液を合し, 常圧で 5 liter まで濃縮し, 析出物を濾取後その母液についてベンゼン抽出. ベンゼンエキス 130 g を得る. アルミナ 1.2 kg を用いてクロマト. Benzene-AcOEt (10:1) で溶出されるもののうち, TLC で目的物が検出される画分 3 g をシリカゲル 20 g を用いてクロマト. Benzene-AcOEt (10:1) 溶出画分のうち TLC で目的物が検出される画分を AcOEt から再結晶. 無色針状晶 150 mg を得る. mp 193—194°, $[\alpha]_D^{25} + 39.3^\circ$ ($c=1.8$, CHCl₃). Anal. Calcd. $C_{32}H_{50}O_6$: C, 72.41; H, 9.50. Found: C, 72.22; H, 9.37. IR_{CHCl₃} cm^{-1} : 3600—3300 cm^{-1} (OH), 1739, 1230, 1021 cm^{-1} (OAc). NMR (CDCl₃) δ : 0.37 ppm (1H, d, $J=4$ cps), 0.65 (1H, d, $J=4$ cps), 1.42 (3H, s, $>\text{C}(\text{OAc})\cdot\text{CH}_3$), 1.48 (3H, s, $>\text{C}(\text{OAc})\cdot\text{CH}_3$), 1.99 (3H, s, OCOCH₃), 3.25 (1H, m, CHOH), 3.89 (1H, s, C₂₄-H), 3.89 (1H, d, $J=7$ cps, C₁₅-H, D₂O 添加後の測定では 3.89 ppm に 2H 相当の 1 重線となる), 4.38 (1H, rd, $J=9$ cps, C₂₃-H).

25-O-Acetylcimigenol の加水分解 I 50 mg を 5% EtOH 性 NaOH 20 ml 中 3 hr 還流後, EtOH を留去, 析出物を濾取, 水洗後 EtOH から再結晶. 無色針状晶 42 mg を得る. mp 230—231°,⁶⁾ IR スペクトル TLC (Benzene-AcOEt=2:1) より cimigenol (II) の標品と一致. 混融して融点降下を示さない.

5) 融点測定は微量融点装置 (柳本製作所) で行なった. NMR スペクトルは日立製作所 Model H-6013 で測定し, TMS を内部基準とし, それからの δ 値 (ppm) であらわした.

6) 第 1 報, 第 2 報において cimigenol の mp を 216—217° と報告したが, 今回 EtOH から再結晶を行ない, 乾燥後微量融点測定装置で測定したところ mp 230—231° を示した.

25-O-Acetylcimigenol の酸化 I 40 mg を pyridine 10 ml に溶かし, CrO_3 40 mg を加えて 1 週間放置. 反応液に AcOEt を加え, アルミナ層を通導後, AcOEt 層を dil. H_2SO_4 次いで水で洗い, Na_2SO_4 で乾燥. AcOEt 留去後シリカゲル 10 g を用いてクロマト. ベンゼン溶出部から得られる画分を AcOEt から再結晶, 無色針状晶 (III) 25 mg を得る. mp 211—212°, *Anal.* Calcd. $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{O}_6$: C, 72.97; H, 8.80. Found: C, 72.86; H, 8.64. $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}\text{cm}^{-1}$: 1770, 1740, 1710 1238 cm^{-1} . NMR (CCl_4) δ : 0.58 ppm (1H, d, $J=4$ cps), 0.93 (3H, $J=6$ cps), 1.02 (3H, s, 3 級メチル基), 1.07 (6H, s, 3 級メチル基), 1.23 (3H, s, 3 級メチル基), 1.37 (3H, s, >C(OAc)CH_3), 1.42 (3H, s, >C(OAc)CH_3), 1.94 (3H, s, COCH_3), 3.93 (1H, s, $\text{C}_{24}\text{-H}$), 4.33 (1H, rd, $J=9$ cps, $\text{C}_{23}\text{-H}$). 次いで, ベンゼン-AcOEt (10:1) で溶出される画分を AcOEt から再結晶, 無色針状晶 (IV) 9 mg を得る. mp 175—175.5°. *Anal.* Calcd. $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_6$: C, 72.69; H, 9.15. Found: C, 72.58; H, 9.07. $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}\text{cm}^{-1}$: 3590 (OH), 1741, 1710, 1235 cm^{-1} . NMR (CCl_4) δ : 0.58 ppm (1H, d, $J=4$ cps), 1.34 (3H, s, >C(OAc)CH_3), 1.42 (3H, s, >C(OAc)CH_3), 1.93 (3H, s, COCH_3), 3.84 (2H, s, $\text{C}_{15}\text{-H}$, $\text{C}_{24}\text{-H}$), 4.34 (1H, rd, $J=9$ cps, $\text{C}_{23}\text{-H}$).

25-O-Acetylcimigenol のアセチル化 I 30 mg を pyridine 5 ml に溶かし, Ac_2O 1 ml を加えて 4 hr 後, 水 5 ml を加えて加温. 析出する結晶を濾取後ベンゼンに溶かし, シリカゲル 5 g を用いてクロマト, ベンゼン-AcOEt (20:1) で溶出される画分を EtOH から再結晶, 無色針状晶 28 mg を得る. mp 222—222.5°. IR スペクトル, NMR スペクトルは cimigenyl diacetate II (V) のそれらと一致した.

Dehydroxy-15-O-methylcimigenol (VI) の単離 1967 年 10 月宮城県宮城郡宮城町作並温泉郷で採集したオオバショウマの地下部 (風乾) 3.0 kg を MeOH 8 liter で 5 hr 加熱抽出, 溶媒を更新して抽出を 5 回繰返し, MeOH 抽出液を合わせ, 泡の発生が激しくて濃縮が困難になるまで濃縮, 全量 2 liter を得る. 冷後 Pb(OAc)_2 飽和水溶液を加え, 生じた沈殿を濾取. 風乾後熱 MeOH を加えて可溶部を得る. MeOH を濃縮後放冷して得られる析出物 150 g を 5% MeOH 性 HCl 2 liter と 1 hr 加熱還流. 冷後 MeOH を減圧下留去, 残留物を AcOEt で抽出. AcOEt 層は溶媒留去後ベンゼンに溶かし, アルミナクロマト. ベンゼン溶出部を AcOEt から再結晶. 収量 170 mg, 無色針状晶, mp 222—223°, $[\alpha]_D^{25} + 38.5^\circ$ ($c=27$, CHCl_3). *Anal.* Calcd. $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_4$: C, 76.81; H, 9.98. Found: C, 76.58; H, 9.96. $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}}\text{cm}^{-1}$: 3330 (OH), 1660, 905 (>C=CH_2). NMR (CDCl_3) δ : 0.36 (1H, d, $J=4$ cps), 0.63 (1H, d, $J=4$ cps), 1.72 (3H, bs, >C=C-CH_3), 3.43 (3H, s, OCH_3), 3.49 (1H, s, $\text{C}_{15}\text{-H}$), 3.95 (1H, bs, $\text{C}_{24}\text{-H}$), 4.15 (1H, rd, $J=9$ cps, $\text{C}_{23}\text{-H}$), 4.73 (1H, bs, >C=CH), 5.03 (1H, bs, >C=CH).

VI のアセチル化 VI 50 mg をピリジン 2 ml に溶かし, Ac_2O 0.5 ml を加えて 1 夜放置. 水を加えて加温後放冷して析出物を得る. 風乾後ベンゼンに溶かし, シリカゲル層を通す. acetone から再結晶, 無色針状晶 (VII) 48 mg を得る. mp 186—187°, $[\alpha]_D^{25} + 42.6^\circ$ ($c=1.6$, CHCl_3). *Anal.* Calcd. $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}_5$: C, 75.24; H, 9.57. Found: C, 75.19; H, 9.44. $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}\text{cm}^{-1}$: 1656, 900 (>C=CH_2), 1725 (OAc), NMR (CCl_4) δ : 0.34 (1H, d, $J=4$ cps), 0.63 (1H, d, $J=4$ cps), 0.84 (6H, s, $2 \times \text{>C-CH}_3$), 0.85 (3H, d, $J=6$ cps, >CH-CH_3), 0.96 (3H, s, >C-CH_3), 1.06 (3H, s, >C-CH_3), 1.69 (3H, bs, >C=C-CH_3), 1.95 (3H, s, OCOCH_3), 3.29 (3H, s, OCH_3), 3.37 (1H, s, $\text{C}_{15}\text{-H}$), 3.82 (1H, d, $J=1$ cps, $\text{C}_{24}\text{-H}$), 4.09 (1H, octet, $J=9$ cps, $J_2=2$ cps, $J_3=1$ cps, $\text{C}_{23}\text{-H}$), 4.42 (1H, m, $\text{C}_3\text{-H}$), 4.73 (1H, bs, >C=C-H), 5.03 (1H, bs, >C=CH).

15-O-Methylcimigenol (VIII) の単離 VI を得たアルミナクロマトにおいてベンゼン-AcOEt (1:1) で溶出される部分を AcOEt から再結晶し, cimigenol (II) を 3.4 g 得る. その母液について AcOEt 留去後ベンゼン-AcOEt (9:1) に溶かしシリカゲルクロマト. ベンゼン-AcOEt (9:1) で溶出される画分を EtOH から再結晶, 無色針状晶 220 mg を得る. mp 199.5—200.5°, $[\alpha]_D^{25} + 38.9^\circ$ ($c=3.9$, CHCl_3). *Anal.* Calcd. $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}_5$: C, 74.06; H, 10.03. Found: C, 73.82; H, 10.27. $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}}\text{cm}^{-1}$: 3300 (OH). NMR (CDCl_3) δ : 0.36 (1H, d, $J=4$ cps), 0.63 (1H, d, $J=4$ cps), 0.81 (3H, s, >C-CH_3), 0.86 (3H, d, $J=6$ cps, >CH-CH_3), 0.96 (3H, s, >C-CH_3), 1.02 (3H, s, >C-CH_3), 1.11 (3H, s, >C-CH_3), 1.18 (6H, s, $2 \times \text{>C-CH}_3$), 3.25 (1H, m, $\text{C}_3\text{-H}$), 3.39 (1H, d, $J=1$ cps, $\text{C}_{24}\text{-H}$), 3.43 (3H, s, OCH_3), 3.49 (1H, s, $\text{C}_{15}\text{-H}$), 4.18 (1H, octet, $J=9$ cps, $J_2=2$ cps, $J_3=1$ cps).

VIII のアセチル化 VIII 50 mg をピリジン 2 ml に溶かし, Ac_2O 0.5 ml を加えて 1 夜室温放置後, 水を加えて加温, 放冷して得られる析出物を風乾後 AcOEt から再結晶. 無色針状晶 (IX) 43 mg を得. mp 125—126°, $[\alpha]_D^{25} + 45.7^\circ$ ($c=0.7$, CHCl_3). *Anal.* Calcd. $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{O}_6$: C, 72.75; H, 9.62. Found: C, 72.50; H, 9.67. $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}\text{cm}^{-1}$: 3450 (OH), 1732, 1240 (OAc). NMR (CCl_4) δ : 0.35 (1H, d, $J=4$ cps), 0.62 (1H, d, $J=4$ cps), 1.96 (3H, s, OCOCH_3), 3.25 (1H, d, $J=1$ cps, $\text{C}_{24}\text{-H}$), 3.36 (4H, s, OCH_3 , $\text{C}_{15}\text{-H}$), 4.13 (1H, rd, $J=9$ cps, $\text{C}_{23}\text{-H}$), 4.45 (1H, m, $\text{C}_3\text{-H}$). NMR (ベンゼン) δ : 0.17 (1H, d, $J=4$ cps), 0.46 (1H, d, $J=4$ cps), 0.79 (1H, d, $J=5.5$ cps, >CH-CH_3), 0.87 (3H, s, >C-CH_3), 0.95 (3H, s, >C-CH_3), 1.09 (3H, s, >C-CH_3), 1.18 (6H, s, >C-CH_3), 1.26 (3H, s, >C-CH_3), 1.79 (3H, s, OCOCH_3), 3.27 (1H, d, $J=1$ cps, $\text{C}_{24}\text{-H}$), 3.41 (3H, s, OCH_3), 3.52 (1H, s, $\text{C}_{15}\text{-H}$), 4.22 (1H, rd, $J=9$ cps, $\text{C}_{23}\text{-H}$), 4.70 (1H, m, $\text{C}_3\text{-H}$).

VIII の酸化 VIII 30 mg をピリジン 5 ml に溶かし, CrO_3 30 mg を加えて 5 hr 攪拌. AcOEt を加えて可溶部をアルミナ 10 g のカラムに通導. 通過部分を dil. H_2SO_4 次いで水で洗い, Na_2SO_4 乾燥後 AcOEt 留去. 渣をベンゼン-AcOEt (20:1) に溶かしシリカゲル 10 g を用いてクロマト, ベンゼン-AcOEt (20:1) 500 ml 通導後溶出される画分を MeOH から再結晶. 無色板状晶 (X) 20 mg を得る. mp 156—157°. *Anal.* Calcd. $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_5$: C, 74.36; H, 9.66. Found: C, 74.22; H, 9.61. $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}\text{cm}^{-1}$: 3470 (OH), 1700 (>C=O). NMR

(CCl₄) δ : 0.57 (1H, d, $J=4$ cps, cyclopropane methylene, もう一方の片割れはメチルメチレンのシグナル群に入り認められない), 0.86 (3H, d, $J=6$ cps, >CH-CH_3), 3.27 (1H, d, $J=1$ cps, C₂₄-H), 3.37 (3H, s, OCH₃), 3.41 (1H, s, C₁₅-H), 4.18 (1H, rd, $J=9$ cps, C₂₃-H). NMR (ベンゼン) δ : 0.22 (1H, d, $J=4$ cps), 0.52 (1H, d, $J=4$ cps), 0.81 (1H, d, $J=6$ cps, >CH-CH_3), 0.95 (3H, s, >C-CH_3), 1.12 (6H, s, $2\times \text{>C-CH}_3$), 1.17 (3H, s, >C-CH_3), 1.20 (3H, s, >C-CH_3), 1.28 (3H, s, >C-CH_3), 3.29 (1H, d, $J=1$ cps, C₂₄-H), 3.43 (3H, s, OCH₃), 3.54 (1H, s, C₁₅-H), 4.26 (1H, rd, $J=9$ cps, C₂₃-H).

15-O-Methylcimigenyl Acetate (IX) から Dehydroxy-15-O-methylcimigenylacetate (VII) への誘導 IX 30 mg をピリジン 5 ml に溶かし, 氷冷下 POCl₃ 0.5 ml を加えて室温放置. 10 hr 後水を加えて析出物を得, 濾取後水洗して風乾. ベンゼンに溶かし, シリカゲル 10 g を用いてクロマト. ベンゼン溶出部を acetone から再結晶. 無色針状晶 (VII) 18 mg を得る. TLC (吸着剤, Kieselgel G; 溶媒, ベンゼン-AcOEt (9:1); R_f 0.75). IR スペクトル, NMR スペクトルで VII と一致. 混融により融点降下を認めない.

Cimigenyl Diacetate II (V) から 15-O-Methylcimigenol (VI) への誘導 V 100 mg を無水 MeOH 20 ml に溶かし, conc. H₂SO₄ 5 ml を少しずつ加える. 2 hr 後水を加えて析出物を得る. 濾取後水洗し, そのまま 5% MeOH 性 NaOH 10 ml に溶かし, 5 hr 還流後水を加え, 析出物を濾取. ベンゼン-AcOEt (9:1) に溶かし, シリカゲル 20 g を用いてクロマト. ベンゼン-AcOEt (9:1) で溶出される画分を EtOH から再結晶, 無色針状晶 21 mg を得る. 混融, IR スペクトル, NMR スペクトルから VI と同定した.

謝辞 本研究にあたり, NMR スペクトル測定と元素分析は本学薬学科中央析室の方々にお世話になりました. また, 本研究には武田科学振興財団から御援助をいただきました. あわせてお礼申し上げます.