ネジキ *Lyonia ovalifolia* DRUDE var. *elliptica* HAND.-MAZZ. の成分研究 (第 14 報¹⁾)
Diterpenoid, Lyoniol-A (Lyoniatoxin) の構造 その 3

加藤 武, 榊原仁作, 安江政一
名古屋市立大学薬学部²⁾

Studies on the Constituents of *Lyonia ovalifolia* DRUDE var. *elliptica* HAND.-MAZZ.
XIV.¹⁾ Structure of Diterpenoid, Lyoniol-A (Lyoniatoxin). (3)

TAKESHI KATO, JINSAKU SAKAKIBARA and MASAITI YASUE
Faculty of Pharmaceutical Sciences, Nagoya City University²⁾

(Received May 17, 1971)

Ketolyoniol-A (II) was hydrolyzed to 7-ketolyoniol-B (III) which, on treatment with *p*-toluenesulfonic acid in acetone, yielded a monoisopropylidene derivative (IV). The carbonyl group in IV was reduced with lithium aluminum hydride to an alcoholic hydroxyl group as shown in formula (V). Therefore, the isopropylidene residue in IV should be attached to C-5 tertiary and C-6 secondary alcoholic oxygens to form a dioxolane ring. This result proves the presence of C-5 OH grouping in lyoniol-A (I).

Lyoniol-B (VI) consumes only one mole of sodium periodate. On the basis of nuclear magnetic resonance (NMR) and mass spectral data, the oxidation product was assigned (VII), which is predicted not to consume sodium periodate.

The epoxide ring of ketolyoniol-A (II) was opened with dry hydrogen chloride in ether to afford a chlorohydrin derivative (X), which was converted to a diketone (XII) by subsequent chromic acid oxidation. The positions and configuration of Cl and OH group in X have been elucidated as 2 α and 3 β , respectively, on the basis of infrared and NMR analyses of X, XI, and XII, and optical rotatory dispersion measurements of IX, X, and XII. Consequently, configuration of the epoxide ring in lyoniol-A was determined as β . Further lyoniol-A furnished 2-acetoxidyhydrolyoniol-B tetraacetate (XIII) with acetic anhydride and pyridine at 60–70°.

Previously reported dihydrolyoniol-B triacetate (XV) has been revised to tetraacetate (XIV) on the basis of NMR study and three partially hydrolyzed products of XIV were synthesized in this connection.

著者らは lyoniol-A の官能基の性状を調べ, grayanotoxin および rhodojaponin と比較して平面構造を推定し,³⁾ さらに C¹⁰ ケトン体の旋光分散 (ORD) から AB 環 *trans* 結合, C¹-H α 配置と決定して, I 式を構造式として提出した.¹⁾ 最近 Narayanan ら⁴⁾ は grayanotoxin-I の非重原子法による X 線解析を行なって熊沢ら,⁵⁾ および岩佐ら⁶⁾ の「AB-*trans*, C¹-H α 配置」の結論を支持した。これによってツツジ科植物の有毒成分の基本骨格は確定した。

しかし lyoniol-B (deacetyllyoniol-A) は C⁶, C⁷ 位にそれぞれ二級水酸基を, C⁵ 位に三級水酸基をもち, 3 個の水酸基が隣接して存在するのに過ヨウ素酸ナトリウムを 1 モルしか消費しないので C⁵ 位の水酸基の存在をさらに積極的に証明する必要がある。今回この C⁵ 位水酸基の存在を証明すると同時に C², C³ 位の epoxide 環の立体配置, および dihydrolyoniol-B tetraacetate (XIV) の構造についても知見を得たので報告する。

Lyoniol-A (I) を酸化して得られる化合物 (II)³⁾ を 1% メタノール性水酸化カリウムで弱く加水分解して 7-ketolyoniol-B (III) を得た。III の赤外線吸収スペクトル (IR) ではアセチル基による吸収は消失して 1690

1) 第 13 報: 安江政一, 榊原仁作, 加藤 武, 薬誌, 91, 358 (1971).

2) Location: Tanabe-dori, Mizuho-ku, Nagoya.

3) 安江政一, 加藤 武, 榊原仁作, 薬誌, 90, 893 (1970).

4) P. Narayanan, M. Röhl, K. Zechmeister, W. Hoppe, *Tetrahedron Letters*, 1970, 3943.

5) Z. Kumazawa, R. Iriye, *Tetrahedron Letters*, 1970, 927.

6) J. Iwasa, Y. Nakamura, *Tetrahedron Letters*, 1969, 3973.

cm^{-1} に 7 員環ケトンの吸収のみが認められる. III を *p*-トルエンスルホン酸・アセトン処理して isopropylidene 化合物 (IV) を得た. IV を水素化アルミニウムリチウムで還元すると V になる. V は IR においてカルボニル吸収を示さず, また核磁気共鳴スペクトル (NMR) においても IV のカルボニル基に隣接するアセトニドのつけ根の水素の 4.44 ppm, 1H, singlet は 4.87 ppm ヘシフトして doublet ($J=6.0$ Hz) となり, あらたに 4.72 ppm に水酸基のつけ根の水素が doublet ($J=6.0$ Hz) として現われる. このことからこの二つの水素は隣接しており, isopropylidene 基は二級と三級のアルコールの酸素に結合したものであることがわかる. さらにその隣りの二級水酸基は lyoniol-A における二級水酸基が酸化されていったんカルボニルとなり再び還元されて生じたことは明らかである. 以上により lyoniol-A には C^5 位に grayanotoxin 類と同じく三級水酸基の存在することが証明できた. V の C^7 水酸基の配置については, NMR で $\text{C}^6\text{-H}$, $\text{C}^7\text{-H}$ 間の結合定数が $J=6.0$ Hz であり, I およびその誘導体では 9.0—9.5 Hz⁷⁾ であることから, C^7 配置の変わったことも考えられるが V のアセトナイドはかなり強固に結合していて脱離困難なため確認はできなかった.

Lyoniol-B (VI) を過ヨウ素酸ナトリウムで酸化すると 1 モルを消費して酸化成績物 (VII), 無色柱状晶, mp 182—186° を与える. VII は質量スペクトル (MS) で水素 2 個減少したとして予想される $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_6$ の分子量 366 にピークを示し, IR では 1735 cm^{-1} にアルデヒドカルボニルを, NMR で 9.14 ppm にアルデヒドプロトンを singlet で, 4.65 ppm にヘミアセタールのつけ根の水素を singlet で示す. VI が過ヨウ素酸を 1 モルしか消費しないことと, 上のスペクトルデータから Fig. 1 に示す VII 式を推定した. この式は過ヨウ素酸開裂が $\text{C}^6\text{-C}^7$ の隣接二水酸基間で行なわれたとしたものである.⁷⁾ この $\text{C}^6\text{-C}^7$ の水酸基は *trans* configuration ではあるが dihydrolyoniol-B (VII)⁸⁾ の isopropylidene 化が *cis* configuration の $\text{C}^5\text{-C}^6$ OH 間でなく *trans* の $\text{C}^6\text{-C}^7$ OH 間で生ずることから過ヨウ素酸酸化も同じように起こったものと考えられる.

Fig. 1

7) ヒキノらの提出した過ヨウ素酸酸化成績体の構造式では過ヨウ素酸ナトリウムをほぼ消費しないことを説明できない (H. Hikino, Y. Hikino, T. Takemoto, S. Takahashi, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 18, 852 (1970)).

Fig. 2. Octant Diagrams of 2-Chloro-3,7-diketodihydrolyoniol-A

Fig. 3. Observed ORD Curves of IX, X, XII

一方 II に塩化水素飽和の無水エーテルを作用させるとクロル化体 (X) が得られる。X を無水酢酸・ピリジンで処理すると 3 位の水酸基がアセチル化されて XI となり、クロム酸酸化するとジケトン体 (XII) を与える。X の NMR で C^2-H は 4.82 ppm に double doublet ($J=4.5, 12.5$ Hz) として、 C^3-H は 4.22 ppm に doublet ($J=4.5$ Hz) として現われることから、X は 2-chloro-3-hydroxy 体、XII は 2-chloro-3-keto 体と考えられる。また epoxide 環の酸による開裂は S_N2 機構によるのが常であるから C^2-Cl と C^3-OH は *trans* の配置をもつと考えられる。XII の ORD を検討すると大きなマイナスの Cotton 効果を示し、そのアンプリチュード ($a=-196$) は同じ系列の 3-ketodihydrolyoniol-B anhydroacetone-II (IX)¹⁾ のアンプリチュード ($a=-127$) にくらべてさらに大きくなっていることがわかる。一方 X の ORD はプラスの単純曲線になることと考え合わせると、XII の塩素は Fig. 2 に示されるように投影図においてマイナスの領域に存在することになるからこの塩素は α 配置と考えられる。このことはさらに次のデータからも支持される。すなわち XII の IR では 1770 cm^{-1} に 5 員環 α ハロケトンの吸収を示す。一般に環式カルボニルの α 位のハロゲンが equatorial にあるときにはカルボニルの吸収は高波数にずれるが、axial ではほとんど変化しないことが知られている。⁸⁾ この XII のカルボニル吸収は対応する 3-keto 体 IX (1752 cm^{-1}) にくらべて約 20 cm^{-1} 高波数にずれていることになり、 C^2 位の塩素は quasi equatorial にあるものと推定できる。すなわち A 環は 2 位の塩素を equatorial 性にするように 3 位の炭素が (1 位の炭素は固定されるので) 平面からずれたような envelope に近い conformation をとるものと考えられる。この場合、塩素が α 配置であれば C^1-H , C^2-H は *trans* となりそのなす角は約 $160-170^\circ$ となる。一方 β 配置とすると C^1-H , C^2-H は *cis* となって $5-10^\circ$ となる。X および XII の NMR では C^1-H と C^2-H の結合定数はそれぞれ 12.5 および 13.5 Hz であり、この値は

8) J. Fishman, *J. Org. Chem.*, **27**, 1745 (1962).

Karplus の式など⁹⁾ から考えると *cis* では 10 Hz 以上の大きな値は予想できないのに対して, *trans* であれば十分説明できるものである. $C^1\text{-H}$ は前報¹⁾ で α 配置としたので X の $C^2\text{-H}$ は β 配置となり, $C^3\text{-OH}$ は β 配置であり, epoxide 環は β 配置であったと結論される.

一方 lyoniol-A を無水酢酸とピリジンで温時アセチル化すると 2-acetoxy-dihydrolyoniol-B tetraacetate (XIII) を生ずる. XIII の NMR では epoxide のつけ根の水素は消失し, あらたに 1H 分ずつの 2 つのシグナルが 5.47 ppm に broad doublet, 4.78 ppm に broad singlet として現われる. これらは C^2, C^3 位のアセトキシル基のつけ根の水素によるものである. この XIII の $C^1\text{-H}, C^2\text{-H}$ の結合定数が 4.0 Hz で X のそれに比べてきわめて小さいことから XIII の $C^1\text{-H}, C^2\text{-H}$ は *cis* 配置であり, したがって, C^2 のアセトキシル基は β 配置となり, 塩化水素による開裂とは逆の配置になる. この結果は塩化水素の反応ではプロトンが epoxide 酸素に付加し, クロルアニオンが背後から接近するとき立体障害の少ない 2 位の炭素に優先的に結合する (Fig. 1a). 一方無水酢酸ピリジンの反応では epoxide 酸素に先に付加しているアセチルカチオンが大きいのでこのアセチル基と $C^4\text{-}\beta$ メチルとの反発があとから接近するアセテートアニオンと $C^4\text{-}\alpha$ メチルとの反発よりも優先して epoxide 環開裂の方向をきめていると考えれば説明できる (Fig. 1b).

つぎに第 9 報³⁾ において dihydrolyoniol-B triacetate (XV) として報告した化合物はその後の NMR の詳細な検討と Fig. 4 に示した XIV の段階的加水分解産物の構造から dihydrolyoniol-B tetraacetate であることがわかった. また XIII と XIV の三級炭素に結合するアセトキシル基の位置は松本ら¹⁰⁾ と同様に lyoniol 類, grayanotoxin 類のアセチル誘導体のメチル基のケミカルシフトの比較によって行なった (Table I). Lyoniol-A の C^5, C^{10}, C^{16} 位の 3 個の三級水酸基を Dreiding model によって考察すると C^5 および C^{10} 位が C^{16} 位にくらべて立体障害が大きいと考えられる. 一方 C^{10}, C^{16} 位にはメチル基が結合しているのでアセチル化によるメチル基のケミカルシフトの変化を観察することができる. Table I において triacetyl grayanotoxin I (XIX) と同様に, XIV では C^{10} 位メチルが 1.37 ppm にあるのに対して C^{16} メチルは 1.58 ppm に, また XIII では C^{16}

Fig. 4

9) N.S. Bhacca, D.H. Williams, "Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry," Holden-Day, Inc., San Francisco, 1964, p. 49.

10) T. Matsumoto, M. Watanabe, *Tetrahedron Letters*, 1968, 6019.

TABLE I. NMR Data of Acetyl Derivatives (δ : ppm CDCl_3)

Compound	$\text{C}_4\text{-CH}_3$		$\text{C}_{10}\text{-CH}_3$	$\text{C}_{16}\text{-CH}_3$	Literature
Diacetyl-grayanotoxin-I (XVIII)	0.93	1.07	1.32	1.32	10)
Dihydrolyoniol-B anhydroacetone-II acetate (XX)	1.07	1.19	—	1.39	3)
Triacetyl-grayanotoxin-I (XIX)	0.92	1.07	1.33	1.60	10)
XIV	0.98	1.06	1.37	1.58	
XIII	1.02	1.14	1.45	1.55

メチルは 1.55 ppm とそれぞれ低磁場シフトしていることから tetraacetate は XIV, 2-acetoxy-dihydrolyoniol-B tetraacetate は XIII で表わされるものと考えた。

実験の部

融点はすべて Micro Melting Point Apparatus (Yanaco) により測定した未補正值である。IR は IR-S および IR-E spectrometer (Jasco) により測定し, ORD は ORD-UV5 spectropolarimeter (Jasco), マススペクトルは RMU-6E mass spectrometer (Hitachi) により測定した。NMR は A-60A (Varian) および JNM-C-60HL (Jeol) を用い tetramethylsilane を内部基準として測定した。また NMR の記載はつぎの略号によった。s=singlet; d=doublet; t=triplet; q=quartet; m=multiplet; br=broad.

7-Ketolyoniol-B (III) 7-Ketolyoniol-A (II) 500 mg を 1% KOH-MeOH 液 40 ml に溶解し, 室温に 1.3 hr 反応後 dil. HCl を加えて中和し減圧濃縮, 残渣を EtOAc 抽出し, 抽出液を水洗後溶媒を留去する。EtOAc より再結晶, mp 193.5—195.0° の無色柱状晶 (III) 305 mg を得。Anal. Calcd. $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_6$: C, 65.55; H, 8.25. Found: C, 65.14; H, 8.30. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3450, 1690. NMR $\delta_{\text{ppm}}^{\text{CDCl}_3}$: 1.09, 1.26, 1.49, 1.68 (each 3H, s), 3.17 (1H, d, $J=3.5$ Hz), 4.00 (1H, br-d, $J=3.5$ Hz), 4.62 (1H, s).

5,6-O-Isopropylidene-7-ketolyoniol-B (IV) III 200 mg に無水アセトン 20 ml, 2,2-dimethoxypropane 7 ml, *p*-TsOH 100 mg を加え冷所に 24 hr 放置後, アルカリ水溶液中に注ぎ, 減圧濃縮後 CHCl_3 抽出。抽出液を水洗後溶媒を留去し, 残渣を C_6H_6 より再結晶して 217—218° の無色柱状晶 (IV) 117 mg を得。Anal. Calcd. $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_6$: C, 67.95; H, 8.43. Found: C, 67.93; H, 8.58. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3600—3400, 1700. NMR $\delta_{\text{ppm}}^{\text{CDCl}_3}$: 0.96, 1.22, 1.32, 1.37 (each 3H, s), 1.67 (6H, s), 3.04 (1H, d, $J=3.5$ Hz), 3.61 (1H, br-d, $J=3.5$ Hz), 4.44 (1H, s).

5,6-O-Isopropylidene-7-ketolyoniol-B の LiAlH_4 還元 (V) IV 100 mg をエーテル 30 ml に溶解し, LiAlH_4 300 mg を加え, 20 min 加熱還流反応させた後, EtOAc 抽出する。抽出液を水洗した後溶媒を留去し, 粗結晶 72 mg を得。EtOAc より再結晶 mp 289—291°. 無色針状晶。Anal. Calcd. $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{O}_6$: C, 67.29; H, 9.33. Found: C, 67.10; H, 9.36. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3600—3400. NMR $\delta_{\text{ppm}}^{\text{CDCl}_3}$: 1.36, 1.42, 1.47, 1.60, 1.64, 1.77 (each 3H, s), 3.99 (1H, m), 4.72, 4.87 (each 1H, d, $J=6.0$ Hz).

Lyoniol-B (VI) の NaIO_4 酸化 (VII) Lyoniol-B (VI) 50 mg を H_2O 50 ml, NaIO_4 100 mg の溶液に溶解させ 24 hr 暗所に放置する。反応液を CHCl_3 抽出し, 水洗後減圧下溶媒を留去する。残渣は不安定で Al_2O_3 および SiO_2 のカラム分離では分解するため, 残渣を *n*-hexane にて洗浄後, 少量の MeOH から結晶化して mp 182—186° の無色柱状晶 (VII) を得。VII は室温においても徐々に分解する。Anal. Calcd. $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C, 62.48; H, 8.39. Found: C, 62.78; H, 8.36. Mass Spectrum ($\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_6$: MW=366.44): 366 (M^+). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400, 3200, 1735. NMR $\delta_{\text{ppm}}^{\text{DMSO}}$: 0.87, 1.06, 1.31, 1.38 (each 3H, s), 3.20 (1H, d, $J=3.0$ Hz), 3.68 (1H, d, $J=3.0$ Hz), 4.65 (1H, s), 9.14 (1H, s).

Ketolyoniol-A (II) と HCl-Ether の反応, 2-Chloro-7-ketodihydrolyoniol-A (X) の生成 II 200 mg に氷冷下 HCl 飽和無水 ether 20 ml を滴下し, 冷所に 3 hr 放置する。反応液を氷水中に注ぎ, ether 抽出, 抽出液を水洗後溶媒を留去する。残渣を SiO_2 カラムクロマトグラフィーにより精製。 CHCl_3 溶出部分を C_6H_6 から再結晶。結晶 53 mg を得る。この結晶は薄層クロマトグラフィー (TLC) 上スポットは一つであるが NMR では二種の脱水体の混合物と思われる。

Ether 抽出母液をさらに EtOAc 抽出, 抽出液を水洗後溶媒を留去する。残渣を EtOAc より再結晶 mp 190—193° の無色針状晶 (X) 35 mg を得る。Anal. Calcd. $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{O}_7\text{Cl}$: C, 59.38; H, 7.48. Found: C, 59.40; H, 7.51.

IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400, 1750, 1245. NMR $\delta_{\text{ppm}}^{\text{C}_6\text{H}_5\text{N}}$: 1.29, 1.37, 1.63, 1.68 (each 3H, s), 1.97 (3H, s), 4.22 (1H, d, $J=4.5$ Hz), 4.82 (1H, d-d, $J=4.5, 12.5$ Hz), 5.74 (1H, s). ORD (in EtOH, $c=0.20$): +plain.

2-Chloro-7-ketodihydrolyoniol-A の Acetate (XI) X 18 mg に $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ 3 ml, Ac_2O 1 ml を加え, 室温に一夜放置する. 反応液を氷水中に注ぎ, EtOAc 抽出, 抽出液を水洗後溶媒を留去する. 残渣に少量の C_6H_6 を加えて結晶 12 mg を得る. EtOAc から再結晶. mp 195.0—196.5°. 無色柱状晶 (XI). Anal. Calcd. $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{O}_8\text{Cl}$: C, 59.19; H, 7.24. Found: C, 58.91; H, 7.28. IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3500, 1752, 1245. NMR $\delta_{\text{ppm}}^{\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{CDCl}_3}$: 0.95, 1.26, 1.42, 1.50 (each 3H, s), 1.88 (3H, s), 2.02 (3H, s), 4.62 (1H, d-d, $J=6.0, 12.5$ Hz), 5.16 (1H, d, $J=6.0$ Hz), 5.43 (1H, s).

2-Chloro-7-ketodihydrolyoniol-A のクロム酸酸化, 2-Chloro-3,7-diketodihydrolyoniol-A (XII) の生成 X 23 mg, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ 1 ml の溶液を CrO_3 100 mg, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ 2 ml の complex に加え, 室温下一夜攪拌して反応させた後, EtOAc 抽出し, 抽出液を水洗後溶媒を留去する. SiO_2 カラムクロマトにより精製後 C_6H_6 少量を加えて結晶化させ, MeOH から再結晶, mp 250.0—251.0° の無色砂状晶 (XII) 7 mg を得る. Anal. Calcd. $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{O}_7\text{Cl}$: C, 59.65; H, 7.05. Found: C, 58.99; H, 7.05. IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3500, 1770, 1738, 1250, 1230. NMR $\delta_{\text{ppm}}^{\text{C}_6\text{H}_5\text{N}}$: 1.30, 1.36, 1.56, 1.64 (each 3H, s), 1.96 (3H, s), 5.02 (1H, d, $J=13.5$ Hz), 5.86 (1H, s). ORD (in EtOH, $c=0.21$): $[\phi]_{325}^{\text{trough}} -8600^\circ$, $[\phi]_{285}^{\text{peak}} +11000^\circ$.

2-Acetoxy-dihydrolyoniol-B Tetraacetate (XIII) I 300 mg に $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ 4 ml, Ac_2O 2 ml を加え 60—70°, 40 hr 反応させる. 冷後反応液を氷水中に注ぎ, ether 抽出. 抽出液を水洗後溶媒を留去し, 残渣を SiO_2 -TLC¹¹⁾ にて分離し, 少量の CHCl_3 -*n*-hexane を加えて結晶化させ ether より再結晶. mp 191.5—194.5° 無色針状晶 (XIII). Anal. Calcd. $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_{12}$: C, 60.39; H, 7.43. Found: C, 60.19; H, 7.37. IR $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 3580, 3500, 1755, 1740. NMR $\delta_{\text{ppm}}^{\text{CDCl}_3}$: 1.02, 1.14, 1.45, 1.55 (each 3H, s), 1.95, 2.03, 2.04, 2.09, 2.11 (each 3H, s), 2.68 (1H, d, $J=4.0$ Hz), 4.78 (1H, br-s), 5.12, 5.21 (2H, ABq, $J=9.0$ Hz), 5.47 (1H, br-d, $J=4.0$ Hz).

Dihydrolyoniol-B Tetraacetate (XIV) mp 219.5—220°. Anal. Calcd. $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_{10}$: C, 62.43; H, 7.86. Found: C, 61.97; H, 7.97. Mass Spectrum (MW 538.62): 478 (M^+ -HOAc). NMR $\delta_{\text{ppm}}^{\text{CDCl}_3}$: 0.98, 1.06, 1.37, 1.58 (each 3H, s), 1.95 (3H, s), 2.03 (6H, s), 2.06 (3H, s).

6,7,16-Triacetyldihydrolyoniol-B (XVI) XIV 40 mg を EtOH 8 ml に溶解し, 室温下攪拌しながら NaBH_4 末 60 mg を少量ずつ加え, 2 hr 後減圧濃縮し, 水を加えて EtOAc 抽出. 抽出液を水洗後減圧下溶媒を留去する. 残渣を SiO_2 -TLC¹¹⁾ にて分離し XVI 13 mg を得る. CHCl_3 , *n*-hexane 混液から再結晶, mp 189—190.5°. 無色針状晶. Anal. Calcd. $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_9$: C, 62.88; H, 8.12. Found: C, 63.10; H, 8.37. IR $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 3450, 1755, 1730, 1710, 1260. NMR $\delta_{\text{ppm}}^{\text{CDCl}_3}$: 0.90, 1.12, 1.44, 1.57 (each 3H, s), 1.95 (3H, s), 2.01 (3H, s), 2.02 (3H, s), 3.63 (1H, m), 5.07, 5.19 (2H, ABq, $J=9.5$ Hz).

7,16-Diacetyldihydrolyoniol-B (XVII) XIV 200 mg を EtOH 30 ml に溶解し, NaBH_4 300 mg を徐々に加え, 室温下一夜攪拌反応させた後, 減圧濃縮する. 残渣に水を加えて EtOAc 抽出し, 抽出液を水洗後減圧下溶媒を留去する. この反応成績物は XVII と XVIII を含んでいるので SiO_2 -TLC¹¹⁾ にて分離し, XVII を C_6H_6 から再結晶して mp 176—177° の無色針状晶 50 mg を得る. Anal. Calcd. $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_8$: C, 63.41; H, 8.43. Found: C, 63.23; H, 8.48. IR $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 3500, 1735, 1720, 1255. NMR $\nu_{\text{ppm}}^{\text{CDCl}_3}$: 1.01, 1.23, 1.40, 1.58 (each 3H, s), 1.97 (3H, s), 2.11 (3H, s), 3.50 (1H, d, $J=9.5$ Hz), 3.70 (1H, m), 5.00 (1H, d, $J=9.5$ Hz).

16-Acetyldihydrolyoniol-B (XVIII) XIV 70 mg を MeOH 3 ml に溶解し, 1% KOH-MeOH 液 5 ml を加えて室温下 5 hr 放置し, 反応液を氷水中に注ぎ, dil. HCl にて中和後減圧濃縮し, EtOAc 抽出. 抽出液から溶媒を留去して得られる残渣を SiO_2 カラムクロマトにより精製して XVIII を得る. EtOAc より再結晶. mp 121—123° の無色プリズム状晶 24 mg を得る. Anal. Calcd. $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_7$: C, 64.05; H, 8.80. Found: C, 63.82; H, 8.95. IR $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 3500—3200, 1710, 1275. NMR $\delta_{\text{ppm}}^{\text{C}_6\text{D}_6\text{N}}$: 1.28, 1.76, 1.80, 1.84 (each 3H, s), 2.08 (3H, s), 3.96 (1H, m), 3.89, 4.05 (2H, ABq, $J=9.5$ Hz).

謝辞 本研究において元素分析は本学総合機器分析施設 坂 民枝, 伊藤節子両氏に施行して頂いた. NMR 測定は名城大学薬学部 古川 宏博士, 名古屋大学工学部 佐々木 正博士, 兼松 顕博士の, ORD 測定は本学医学部 村地 孝博士の, MS 測定は千葉大学薬学部 石井 永博士の御厚意によった. 費用の一部は文部省科学研究費によって支弁した. 以上に対して厚く感謝いたします.

11) Camag; Silica gel for TLC D-5.