薬学雑誌
YAKUGAKU ZASSHI
91 (11) 1200—1206 (1971)

UDC 581.192 : 582.912.4

ネジキ *Lyonia ovalifolia* DRUDE var. *elliptica* HAND.-MAZZ. の成分研究 (第 15 報¹⁾)
花の成分について その 2²⁾ Terpenoid 成分特に 3-O-*p*-Hydroxy-*trans*-
cinnamoylmaslinic Acid とその関連化合物の合成

安江政一, 榊原仁作, 貝谷トヨ
名古屋市立大学薬学部³⁾

Studies on the Constituents of *Lyonia ovalifolia* DRUDE var. *elliptica* HAND.-MAZZ.

XV.¹⁾ On the Constituents of the Flowers. (2).²⁾ Terpenoid Constituents,
particularly on 3-O-*p*-Hydroxy-*trans*-cinnamoylmaslinic Acid
and Syntheses of the Related Compounds

MASAITI YASUE, JINSAKU SAKAKIBARA and TOYO KAIYA
Faculty of Pharmaceutical Sciences, Nagoya City University³⁾

(Received May 24, 1971)

A new compound (I), isolated from the benzene extract of the flowers of *Lyonia ovalifolia* var. *elliptica*, was studied through the schemes shown in Fig. 1 and 2, and the structure of I was elucidated as 3-O-*p*-hydroxy-*trans*-cinnamoyl ester of maslinic acid. The methyl ether methyl ester acetate of I was synthesized starting from maslinic acid and *p*-hydroxy-*trans*-cinnamic acid. Eleven related compounds of I, cinnamoyl and *p*-methoxycinnamoyl esters of six triterpenoids were synthesized, some data of which are given in Table I.

Two crystalline substances, A and B, were newly isolated from the benzene extract of the flowers. Substance A, $C_{30}H_{50}O_5 \cdot 1/2 H_2O$, is a new compound but its structure has not been defined. Substance B was identified as lyoniol-A, the main toxic principle of the leaves of this plant.

本研究の第 10 報⁴⁾において花の成分を抽出し maslinic acid ほかに数種の既知化合物および一新化合物 (I) の得られることを報告した。今回 I の構造を明らかにするとともに、新たに 2 種の結晶性成分を得たので、それらについて報告する。

I は精製困難であるが、ジアゾメタンによるメチル化体 (II) は融点 204—207° の無色針晶として得られる。その赤外線吸収スペクトル (IR) から水酸基 (3400 cm^{-1}), エステルカルボニル基 (1740 cm^{-1}), α, β -不飽和カルボニル基 (1690 cm^{-1}), ベンゼン環 (1605 cm^{-1}) の存在が、核磁気共鳴スペクトル (NMR) では酸素に結合するメチル基 2 個 (3.69 ppm および 3.90 ppm), オレフィン水素 1 個 (5.37 ppm), ベンゼン環上の 4 個の水素 (6.99 ppm および 7.58 ppm にそれぞれ 2H 分, doublet, 結合定数 9 Hz) および 16 Hz でカップリングしたオレフィン水素 2 個 (6.45 ppm および 7.78 ppm) の存在を示す。II をアルカリで加水分解すると methyl maslinate (III) と *p*-methoxy-*trans*-cinnamic acid (IV) が得られるので、I は maslinic acid の 2 位または 3 位の水酸基に *p*-hydroxy-*trans*-cinnamic acid (*p*-coumaric acid) がエステル状に結合したものといえる。*p*-Coumaric acid の結合位置は次のようにして決定した。

II を無水酢酸とピリジンでアセチル化すると monoacetate (V) を与え、クロム酸酸化すると monoketone (VI) になるから、II は 1 個の二級水酸基をもっている。一方 methyl maslinate (III) を文献記載の方法⁵⁾で monoacetate すなわち methyl 2-O-acetyl-maslinate (VII) とし、これをクロム酸で酸化して ketone (VIII) と

1) 第 14 報: 加藤 武, 榊原仁作, 安江政一, 薬誌, 91, 1194 (1971).

2) 日本薬学会, 第 91 年会, 福岡, 1971 年 4 月, 講演.

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

4) 安江政一, 榊原仁作, 貝谷トヨ, 薬誌, 90, 1174 (1970).

5) L.Caglioti, G. Cainelli, F. Minutilli, Gazz. Chim. Ital., 91, 1387 (1961).

した. VIII の NMR において 2 位のアセトキシル基のつけ根の水素は 5.66 ppm に予想どおり quartet (結合定数 6 および 14 Hz) として認められるが, VI ではアシル化された水酸基のつけ根の水素は 5.19 ppm に singlet として認められる. それ故 VI におけるエステル結合する炭素の両隣りの炭素には水素は結合していないことになる. また II および V ではアシル化された水酸基のつけ根の水素は 4.72 ppm および 4.94 ppm に doublet (結合定数 10 Hz) として認められる. 以上からエステル結合の位置を maslinic acid の 3 位と決定した.

Fig. 1

さらにこのことを確実にするために maslinic acid からの合成を試みた. 原料の maslinic acid はネジキの花から抽出したもの⁴⁾を用いたが, その methyl ester diacetate のガスクロマトグラフィー (GLC) から少量の 2 α -hydroxyursolic acid を含むことがわかった⁶⁾ ので混合物のままジアゾメタンでメチル化を行ない, ついで前と同様の方法⁵⁾でアセチル化して monoacetate とし, 希エタノールから再結晶すると融点 212—214° の無色針状晶 (VII) となる. このものはその一部を無水酢酸とピリジンで diacetate として GLC により調べると単一のピークを示し, 合成途上の精製によって混合物は完全に除かれることがわかった. この GLC chart は methyl oleanolate (IX) から文献記載の方法⁷⁾にしたがって合成した methyl diacetylmasilinate (XII) (Fig. 2) の GLC chart と一致する.

このようにして得た VII をピリジン中 *p*-methoxy-*trans*-cinnamoyl chloride (XIII) と縮合させて融点 239—242° の無色柱状晶を得た. 本品は I から得た V と IR, 混融において一致した. 以上から I の構造は 3-O-(*p*-hydroxy-*trans*-cinnamoyl)-maslinic acid と決定した.

6) 第 10 報では maslinic acid がほぼ単独に含まれるとしたが今回 GLC の条件を変えることによりごくわずかに 2 α -hydroxyursolic acid を含むことが認められた.

7) L. Caglioti, G. Cainelli, *Tetrahedron*, **18**, 1061 (1962).

Fig. 2

Fig. 3

天然からこのような triterpenoid の *p*-coumaric acid ester が見いだされたのは始めてである。しかしこのものが得られたことから他の triterpenoid の cinnamic acid あるいは *p*-coumaric acid のエステルが天然に存在することも当然予想できるので入手が容易な数種の triterpenoid のエステルを上と同様の方法で合成した。すなわち methyl 2-O-acetyl-3-O-*trans*-cinnamoyl-maslinatate (1), methyl 3-O-*trans*-cinnamoyl-oleanolate (2a), methyl 3-O-(*p*-methoxy-*trans*-cinnamoyl)-oleanolate (2b), 3-O-*trans*-cinnamoyl-taraxerol (3a), 3-O-(*p*-methoxy-*trans*-cinnamoyl)-taraxerol (3b), 3-O-*trans*-cinnamoyl-friedelinol (4a), 3-O-(*p*-methoxy-*trans*-cinnamoyl)-friedelinol (4b), methyl 3-O-*trans*-cinnamoyl-ursolate (5a), methyl 3-O-(*p*-methoxy-*trans*-cinnamoyl)-ursolate (5b), 3-O-*trans*-cinnamoyl-28-O-acetyl-betulin (6a), 3-O-(*p*-methoxy-*trans*-cinnamoyl)-28-O-acetyl-betulin (6b) でそれらの構造式および性状を Fig. 4 および Table I に示す。

つぎにネジキの花のベンゼンエキスのメタノール冷浸液に同量の水を加え析出する沈殿を除いた母液を濃縮後、シリカゲルカラムクロマトにかけてベンゼン：酢酸エチル (1:1) 混液で溶離する部分から A, B 2 種の結晶を得た。結晶 A は組成 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_5 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, 融点 $214\text{--}216^\circ$, $[\alpha]_D^{20} +10.6^\circ$ の無色微細結晶で IR により 1760 cm^{-1} にカルボニル基の存在を示す。無水酢酸、ピリジンでアセチル化するとアセチル化体 (C) を与え、C は NMR において 2 本のアセチルメチルのシグナルを示す。A をアセトン、パラトルエンスルホン酸と処理すると isopropylidene 化合物 $\text{C}_{33}\text{H}_{54}\text{O}_5$ (D) を与え、D は IR において水酸基 (3460 cm^{-1}), カルボニル (1765 cm^{-1}) の吸収を示す。D を無水クロム酸で酸化すると mp $181\text{--}184^\circ$, $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{O}_5$ のモノケトン体 (E) となり、E は IR において $1765, 1705\text{ cm}^{-1}$ にカルボニル基の吸収を示し、水酸基の吸収は消失する。以上から A の 5 個の酸素のうち 3 個は水酸基によるものであり、そのうちの 2 個は 2 級水酸基である。E を Wolff-Kishner 法によって還元すると 1705 cm^{-1} の吸収を示すカルボニルは還元されて消失する。A はネジキ葉から得られた lyofoligenic

Fig. 4

TABLE I

No.	Formula	Analysis (%)				Recryst. solvent	Appearance	mp (°C)
		Calcd.		Found				
		C	H	C	H			
1	C ₄₂ H ₅₈ O ₆	76.56	8.87	76.30	8.97	CHCl ₃ -MeOH	colorless plates	243—245
2a	C ₄₀ H ₅₆ O ₄	79.95	9.39	79.66	9.39	CHCl ₃ -MeOH	colorless leaflets	209—212
2b	C ₄₁ H ₅₈ O ₅	78.05	9.27	78.27	9.20	CHCl ₃ -MeOH	colorless needles	258—260
3a	C ₃₉ H ₅₆ O ₂	84.12	10.14	84.32	10.05	C ₆ H ₆	colorless needles	289—291
3b	C ₄₀ H ₅₈ O ₃	81.86	9.96	81.59	9.94	CHCl ₃ -acetone	colorless fine crystals	283—287
4a	C ₃₉ H ₅₈ O ₂	83.81	10.46	83.42	10.73	C ₆ H ₆	colorless leaflets	252—254
4b	C ₄₀ H ₆₀ O ₃	81.34	10.37	81.53	10.57	CHCl ₃ -MeOH	colorless fine crystals	259—261
5a	C ₄₀ H ₅₆ O ₄	79.95	9.39	79.67	9.39	CHCl ₃ -MeOH	colorless leaflets	204—207
5b	C ₄₁ H ₅₈ O ₅	78.05	9.27	78.04	9.23	CHCl ₃ -MeOH	colorless needles	231—232
6a	C ₄₁ H ₅₈ O ₄	80.08	9.51	79.87	9.67	MeOH	colorles granules	126—127
6b	C ₄₂ H ₆₀ O ₅	78.22	9.38	78.08	9.42	EtOH	colorless plates	164—165

acid,⁸⁾ protolyofoligenic acid⁹⁾ と性状がきわめて近似しており、これらの化合物と近い構造をもつと考えられるが、微量のためこれ以上の精査はしなかった。結晶 B はネジキ葉から得られた有毒成分 lyoniol-A¹⁰⁾ の標品と一致した。

8) 安江政一, 榊原仁作, 加藤 武, 矢崎広久, 堀田芳弘, 薬誌, **90**, 1520 (1970).

9) 安江政一, 榊原仁作, 堀田芳弘, 間宮 進, 日本薬学会第 91 年会講演要旨集, 福岡, 1971 年 4 月, p. 770.

10) 安江政一, 加藤 武, 榊原仁作, 薬誌, **90**, 893 (1980).

実験の部

融点はすべて微量融点測定装置 (Mitamura Riken) によって測定した未補正值である。旋光度は OR-10 spectrometer (Yanaco), IR は IR-S (Jasco), mass spectrum (MS) は RMU-6E (Hitachi), GLC は JGC-1100 (Jeol) により測定した。NMR は JNM-MH-60, (Jeol), JNM-4H-100 (Jeol) spectrometer 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. カラムクロマトグラフィーの SiO_2 は Kiesel gel 0.05—0.2 mm (Merck), TLC は Kiesel gel G nach Stahl (Merck) を用いた。

ネジキ花の抽出および結晶 (I) の単離 1) 本研究第 10 報⁹⁾ Chart 1 の分離を続行して画分 4 から I の粗結晶 0.5 g を得た。

2) 1969 年 5 月下旬, 名古屋市内で採集した花 32 kg を生のまま C_6H_6 で冷浸, 生ずる水層を除き全液を乾固して得たベンゼンエキスを 340 g を MeOH で冷浸し, MeOH 可溶部に同量の H_2O を加えて析出する沈殿 82.5 g を SiO_2 750 g のカラムクロマトにかけ C_6H_6 -EtOAc 混液で溶出させ, 20—30% EtOAc 溶離部分から I の粗結晶 1.3 g を得た。

I のメチル化体 (II) I の粗結晶 300 mg を常法により CH_3N_2 でメチル化, 成績物を C_6H_6 -EtOAc (9:1) 混液に溶解し, SiO_2 カラムを通して精製 110 mg. MeOH から再結晶。無色針状晶。mp 204—207°. Anal. Calcd. $\text{C}_{41}\text{H}_{58}\text{O}_8$: C, 76.12; H, 9.04. Found: C, 76.26; H, 9.17. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400 (OH), 1740 (CO), 1690

(CO), 1630, 1605 (C=C). NMR $\delta_{\text{ppm}}^{\text{CDCl}_3}$: 3.69, 3.90 (each 3H, s, OCH_3), 4.72 $\left(1\text{H, d, } J=10\text{ Hz, RCOO-}\right)$

5.37 (1H, m, $>\text{C}=\text{CH}-$), 6.45 (1H, d, $J=16\text{ Hz, Ar-CH}=\text{CH, trans}$), 6.99 $\left(2\text{H, d, } J=9\text{ Hz, RO-}\right)$

7.58 $\left(2\text{H, d, } J=9\text{ Hz, RO-}\right)$, 7.78 (1H, d, $J=16\text{ Hz, Ar-CH}=\text{CH-, trans}$).

II のアルカリ加水分解 II を 5% KOH-MeOH に溶解して一夜放置後, H_2O を加え ether 抽出, ether 留去後 C_6H_6 -n-hexane 混液から再結晶。無色針状晶。mp 223—224°. Methyl maslinate の標品と混融, IR において一致。Ac₂O- $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ でアセチル化した diacetate の GLC¹¹⁾ は retention time (t_R) min 40.8. Ether 抽出母液に 10% HCl を加えて酸性とし, 再び ether 抽出, 溶媒を留去して得られる残渣を dil. MeOH から再結晶 mp 165—168°. p-Methoxy-trans-cinnamic acid の標品と混融, IR において一致。

II のアセテート (V) II を常法により Ac₂O, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ でアセチル化し, 成績物を CHCl_3 に溶解し, SiO_2 カラムを通して精製。CHCl₃-MeOH から再結晶無色柱状晶, mp 240—242°, $[\alpha]_D^{25} +13.3^\circ$ ($c=0.263$, CHCl_3). Anal. Calcd. $\text{C}_{43}\text{H}_{60}\text{O}_7$: C, 74.96; H, 8.78. Found: C, 74.80; H, 8.66. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1755 (sh), 1740 (CO), 1640, 1605 (C=C), 1265—1245 (C-O). NMR $\delta_{\text{ppm}}^{\text{CDCl}_3}$: 1.96 (3H, s, OCOCH_3), 4.90 (1H, d, $J=10\text{ Hz}$,

II の酸化体 (VI) II 146 mg を acetone 20 ml に溶解しておき, 攪拌しながら CrO_3 -dil. H_2SO_4 溶液を CrO_3 の色が消えなくなるまで加える。30 min 放置後, 同量の H_2O を加え ether 抽出。Ether を留去して得られる酸化成績物を C_6H_6 -EtOAc (1:1) に溶解して SiO_2 カラムを通して精製。CH₂Cl₂-MeOH から再結晶, 無色リン片状晶, mp 272—278° (decomp). Anal. Calcd. $\text{C}_{41}\text{H}_{56}\text{O}_8$: C, 76.36; H, 8.75. Found: C, 76.08; H, 8.71.

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1740 (CO), 1720 (CO), 1635, 1605 (C=C). NMR $\delta_{\text{ppm}}^{\text{CDCl}_3}$: 5.19 $\left(1\text{H, s, RCOO-}\right)$

Methyl 2-O-Acetyl-maslinic acid (VII) Maslinic acid を CH_3N_2 でメチル化した III 50 mg に 0° で Ac₂O 1 ml, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ 0.6 ml を加えて 1 hr 攪拌後, 氷水中に注ぎ, ether 抽出。Ether 留去後 SiO_2 カラムにかけ C_6H_6 -EtOAc (9:1) 溶離部分を dil. EtOH から再結晶。無色針状晶。mp 211—214° (文献値⁵⁾ mp 203—205°. Anal. Calcd. $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{O}_8$: C, 74.96; H, 9.91. Found: C, 74.89; H, 10.06. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3450 (OH), 1740 (CO), 1710

11) Column: JXR 3% on 60—80 mesh Chromosorb W, 0.3×300 cm, 255°. Carrier gas: N_2 , inlet press 1.0 kg/cm². Detector: FID, 255°.

(CO), 1245 (C-O). NMR $\delta_{\text{ppm}}^{\text{CDCl}_3}$: 2.07 (3H, s, OCOCH₃), 3.22 (1H, d, $J=10$ Hz,).

Methyl 2 α -Acetoxy-oleanonate (VIII) VII を acetone に溶解し, これに CrO₃ の dil. H₂SO₄ 溶液を CrO₃ の色が消失しなくなるまで加え, 20 min 放置後同量の H₂O を加え ether 抽出. Ether 留去後 dil. MeOH から再結晶. 無色微細結晶, mp 218—220° (文献値⁵⁾ mp 219—221°). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 1755 (CO), 1735 (CO),

1240 (C-O). NMR $\delta_{\text{ppm}}^{\text{CDCl}_3}$: 2.14 (3H, s, OCOCH₃), 5.66 (1H, q, $J=6.0, 14.0$ Hz, .

Methyl Oleanonate (IX) から Methyl Maslinate (III) の合成 i) Methyl Oleanonate (X)—IX を CrO₃ の dil. H₂SO₄ 溶液で酸化し, CH₂Cl₂-MeOH から再結晶. 無色針状晶. mp 182—184° (文献値¹²⁾ mp 180—182°). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 1735 (CO), 1705 (CO).

ii) Enol Acetate (XI)—X 200 mg, isopropenyl acetate 2 ml および conc. H₂SO₄ 2 滴を 50°, 12 hr 反応させる. 冷後 C₆H₅N 0.3 ml を加え ether に溶解, 水洗, ether を留去して, C₆H₆ に溶解し SiO₂ カラムを通して精製 200 mg. dil. MeOH から再結晶, 無色針状晶. mp 174—178° (文献値⁷⁾ mp 178°). Anal. Calcd. C₃₀H₅₀O₄: C, 77.60; H, 9.87. Found: C, 77.67; H, 9.95. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 1770 (CO), 1740 (CO), 1220 (enol acetate).

iii) Methyl Maslinate (III)—XI を dry ether に溶解しておき, 0°, 1 hr, B₂H₆ ガスを通ず (N₂ 気流中). 反応液を 2 hr 放置後 5% KOH-MeOH および 3% H₂O₂ と処理し, 15 min 後 ether 抽出, 抽出液を水, 5% FeSO₄ 液, さらに水と振盪洗浄し, 乾燥後溶媒を留去する. 残渣を SiO₂ カラムクロマトにかけ 10% EtOAc 含有 C₆H₆ 溶離部分を除き (TLC 上 IX および X の spot を認める), 30% EtOAc 含有 C₆H₆ 溶離部分から III を得た. このものを Ac₂O, C₆H₅N によりアセチル化して得た diacetate の GLC¹¹⁾ は t_R min 40.8 を示し, II の加水分解で得たものを完全に一致した. 同じ方法によって methyl ursolate から合成した methyl 2 α -acetoxy-3-O-acetyl-ursolate では GLC¹¹⁾ t_R min 44.0 を示した.

p-Methoxy-trans-cinnamoyl Chloride (XIII) IV に SOCl₂ を加え 30 min 還流, 減圧で SOCl₂ を留去して XIII とし, 精製することなくつぎの反応に使用した.

Methyl 2-O-Acetyl-3-O-(p-methoxy-trans-cinnamoyl)-maslinate (=V) VII 30 mg, XIII 30 mg, C₆H₅N 5 ml を 3 hr 還流, 冷後 H₂O を加え ether 抽出. Ether 留去後 CHCl₃ に溶解し, SiO₂ カラムを通す. 収量 30 mg. CHCl₃-MeOH から再結晶. 無色柱状晶, mp 239—242°. Anal. Calcd. C₄₃H₆₀O₇: C, 74.96; H, 8.78. Found: C, 74.77; H, 9.00. IR, 混融において V と一致.

結晶 A および B の単離 上記抽出の項 2) において, H₂O を加えて析出する沈殿を除いた母液を濃縮して SiO₂ カラムクロマトに付し C₆H₆-EtOAc (1:1) 溶離部分から, TLC の R_f 値が異なる 2 種の結晶を得た. R_f 値の大きいものを A, 小さいものを B とする.

結晶 A の諸性質 収量 492 mg. dil. MeOH から再結晶. 無色微細結晶, mp 214—216°, $[\alpha]_D^{25} +10.6^\circ$ ($c=0.189$, MeOH). Anal. Calcd. C₃₀H₅₀O₅·1/2 H₂O: C, 72.10; H, 10.29. Found: C, 72.19; H, 10.29. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3500—3300 (OH), 1760 (CO). Mass Spectrum: 472 (M^+-18).

アセチル化体 (C)—A を常法により Ac₂O, C₆H₅N でアセチル化 C₆H₆-EtOAc (1:1) 混液に溶解して SiO₂ カラムを通して精製. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3480 (OH), 1755 (CO), 1725 (CO). NMR $\delta_{\text{ppm}}^{\text{CDCl}_3}$: 2.13 (3H, s, OCOCH₃), 2.18 (3H, s, OCOCH₃).

Isopropylidene 化体 (D)—A 50 mg を acetone 10 ml に溶解し, *p*-TsOH 少量を加えて一夜放置して反応させた後, 20% Na₂CO₃, H₂O 各 10 ml を加え減圧濃縮後 ether 抽出. Ether 留去後 EtOAc 溶液として SiO₂ カラムを通して精製. 収量 50 mg. dil. MeOH から再結晶. 無色微細結晶. mp 199—201°. Anal. Calcd. C₃₃H₅₄O₅: C, 74.67; H, 10.26. Found: C, 74.50; H, 10.34. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3460 (OH), 1765 (CO). Mass Spectrum: 515 (M^+-15).

酸化成績体 (E)—CrO₃ 100 mg, C₆H₅N 3 ml の混合物に D 50 mg の C₆H₅N 溶液を加え 3 hr 放置. 反応液に H₂O を加えて ether 抽出. 抽出液を水洗後溶媒を留去. 残渣を C₆H₆-EtOAc (7:3) 溶液として SiO₂ カラムを通して精製. 収量 45 mg. dil. MeOH から再結晶. 無色微細結晶. mp 181—184°. Anal. Calcd. C₃₃H₅₂O₅: C, 74.96; H, 9.91. Found: C, 74.62; H, 9.96. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 1765 (CO), 1705 (CO). Mass Spectrum: 513 (M^+-15).

E の Wolff-Kishner 法による還元—E の再結晶母液を濃縮したものに butyl cellosolve 3 ml, ethylene glycol 5 ml, NH₂NH₂·2HCl 100 mg, NH₂NH₂·H₂O 1 ml を加え 130° に 2.5 hr 加熱, KOH 700 mg を加え温度を徐々に 210° まであげて過剰の NH₂NH₂, H₂O を留去. 210° に 3.5 hr 加熱. 冷後 H₂O を加えて

12) S. Huneck, *Tetrahedron*, **19**, 479 (1963).

C_6H_6 抽出. SiO_2 カラムクロマトにより C_6H_6 溶離部分を集める. IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 1765 (CO). Mass Spectrum 499 ($C_{33}H_{54}O_4 - 15$).

結晶 B 収量 66 mg. dil. MeOH から再結晶, 無色微細結晶, mp 229—234°. IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3500 (OH), 1705 (CO), 1274 (C-O). Lyoniol-A の標品と混融, IR において一致した.

謝辞 本研究において実験の一部は安井洋子嬢に協力して頂いた. 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 測定の一部は東京理科大学薬学部 梅沢文輔博士, MS 測定は千葉大学薬学部 石井 永博士の御厚意によった. 以上に対して厚く感謝いたします.