ホウロクタケ *Trametes dickinsii* BERK. のトリテルペン成分の研究 (第2報¹⁾)
Carboxyacetylquercinic Acid の絶対構造²⁾

井上博之,³⁾ 十倉一也^{3a)}

京都大学薬学部³⁾

Studies on the Triterpenoids of *Trametes dickinsii* BERK. II.¹⁾
Absolute Configuration of Carboxyacetylquercinic Acid

HIROYUKI INOUE³⁾ and KATSUYA TOKURA^{3a)}

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University³⁾

(Received November 29, 1971)

Chemical correlation of carboxyacetylquercinic acid (1a) and its congeners with lanosterol was examined and, taking into consideration of the circular dichroism (CD) of the first two the stereochemistry of these compounds was established.

著者らは¹⁾ 前報で木材腐朽菌ホウロクタケ (*Trametes dickinsii* BERK.) (Polyporaceae) のトリテルペン成分を探索中既知の polyporenic acid C, dehydrotumulosic acid および新配糖体 trametoside と共に数種の carboxyacetylquercinic acid 誘導体を結晶として単離したことを報告した。すなわち前報で述べたようにキノコのメタノールエキスの酸性部から結晶 **I** (1a) $C_{34}H_{52}O_7$, mp 221—224°, $[\alpha]_D + 8.8^\circ$ (ピリジン) と結晶 **H** (1b) $C_{35}H_{54}O_7$, mp 165.5—167°, $[\alpha]_D + 0.7^\circ$ (クロロホルム) を、同じ酸性部のメチル化生成物から結晶 **F** (1c) $C_{36}H_{56}O_7$, mp 99°, $[\alpha]_D - 25.4^\circ$ (クロロホルム) と結晶 **G** (2b) $C_{32}H_{54}O_4$, mp 141—142°, $[\alpha]_D + 49.0^\circ$ (クロロホルム) を単離した。このうち結晶 **I** は先に Adam ら⁴⁾ が *Daedalea quercina* から始めて単離した carboxyacetylquercinic acid とすべての性質が一致した。また後述するように **1b** は **1a** の monomethylester (carbomethoxyacetylquercinic acid), **1c** は **1a** の dimethyl ester (carbomethoxyacetylquercinic acid methyl ester), **2b** は quercinic acid methyl ester である。Adam らは核磁気共鳴スペクトル (NMR), マススペクトル (MS) などのスペクトルデータ, 若干の化学反応の結果, および同じキノコに polyporenic acid C などが共存することを考え合わせて carboxyacetylquercinic acid に **1a** 式を推定した。しかしこの式にはなお化学的な確証はない。また立体構造については全く述べられていない。そこで著者らは今回のホウロクタケから単離したこれら一連の物質につき種々の反応を行なうと共に **1a** を lanosterol と化学的に関連づけることによってその絶対構造を明らかにした。結晶 **I** (**1a**) は赤外線吸収スペクトル (IR) (Fig. 1) で 2700—2300 cm^{-1} にカルボキシル基の小吸収帯, 1750, 1705 cm^{-1} にエステル, カルボキシルおよびカルボニル基の吸収帯を示し, NMR で τ 5.03 に C_3 -H のシグナル, τ 6.32 に $-CO-CH_2-CO-$ 基の2個のプロトンによる singlet を示す。**1a** をジアゾメタンでメチル化すると dimethyl ester (**1c**) を得るが, このものはキノコから単離した結晶 **F** と一致した。**1c** は IR (Fig. 1) で 1745 (sh), 1732, 1707 cm^{-1} にエステルおよびカルボニル基の吸収を示し, NMR (Fig. 2) で τ 5.28 に C_3 -H のシグナル, τ 6.27, 6.59 に CH_3OOCH_2COO- 基によるそれぞれプロトン3個および2個の singlet を示す他, τ 6.31, 6.34 の2本に分裂 (2Hz) したプロトン3個のシグナルを示す。このような fine splitting は Adam ら⁴⁾ のものと同様この **1c** も2個の rotamer の混合物であることを推測させる。しかしながら著者らの得た結晶 **H** (**1b**) をメチル化して得たものは NMR (Fig. 2) で τ 6.33 に3個のプロトンの singlet を示し, 上述のような分裂を示さない。したがって **H**

1) 第1報: 井上博之, 十倉一也, 薬誌, 92, 624 (1972).

2) 本研究の一部は H. Inouye, K. Tokura, Z. Naturforsch., 25b, 1194 (1970) に速報した。

3) Location: Yoshida-shimoadachi-cho, Sakyo-ku, Kyoto; a) Present Address: Shionogi Research Laboratory, Shionogi & Co., Ltd., Fukushima-ku, Osaka.

4) H. K. Adam, T. A. Bryce, I. M. Campbell, N. J. McCorkindale, A. Gaudemer, R. Gmelin, J. Polonsky, Tetrahedron Letters, 1967, 1461.

Fig. 1. IR Spectra of (i) and (ii) in KBr Tablet

(i) carbomethoxyacetylquercinic acid methyl ester (1c)
 (ii) carboxyacetylquercinic acid (1a)

Fig. 2. NMR Spectra of (i) and (ii)

(i) carbomethoxyacetylquercinic acid methyl ester (1c) in $CDCl_3$
 (ii) methyl ester of 1b in $CDCl_3$

(1b) は立体的にも明らかに純粋なものである。また 1c は MS で m/e 600 の親イオンピーク (M^+) の他 m/e 585 ($M-CH_3$), 467 ($M-CH_3O_2CCH_2CO_2H$), 309 にも強いピークを示す。

1a, 1b, 1c を水性メタノール中水酸化カリウムと還流すると quercinic acid (2a) $C_{31}H_{52}O_4$, mp 217—221° を生じ, 2a からメチルエステル (2b) $C_{32}H_{52}O_4$, mp 137—138°, アセテート (2c) $C_{33}H_{52}O_4$, mp 243—244° およびメチルエステルアセテート (2d) $C_{34}H_{54}O_5$, mp 178—181° が得られる。2b は 1730, 1709 cm^{-1} に IR 吸収を示し, NMR では τ 6.31, 6.34 に 2 本に分裂した OCH_3 のシグナル, τ 6.56 に C_3-H のシグナルを示し,⁵⁾ 上記のキノコのメタノールエキスイキス酸性部のメチル化生成物から得た G と混融, IR, NMR の比較によって同定された。なおエキスの酸性部のメチル化物をシリカゲルクロマトグラフィーのみで精製しても G(2b) は単離できず, 1c をアルミ

Chart 1⁶⁾

5) 1a, 1b, 1c の加水分解に際し 24 位に異性化がおこるので, ここに得られる 2a はいずれの場合も立体異性体の混合物である。したがって立体的に純粋な 1b から誘導された 2b においても $-COOCH_3$ の NMR シグナルは分裂している。

6) 側鎖部分については特記しない限り, 実線で示してあるものも必ずしも β -配置をあらわさない。

ナのカラムに通すとはじめて一部が **2b** に変化する。

2b にクロロホルム中 *m*-クロロ過安息香酸を作用させた後、テトラヒドロフラン中過塩素酸で処理するとデヒドロ体 (**3**) $C_{32}H_{50}O_4$, mp 138—142° が得られる。 **3** の IR は 1650 cm^{-1} に吸収を示す以外は **2b** とよく似ているが NMR は τ 4.58 に新たにジェンのシグナルを示す。 **2d** を水性ジオキサン中水素化ホウ素ナトリウムで還元し、反応産物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離精製すると 5 員環ラクトン (**4**) $C_{33}H_{52}O_4$, mp 121—126° と 3-acetoxy-23,26-diol の立体異性体と思われる 3 種の物質 (**5a**) mp 192—196°, (**5b**) mp 163—166°, (**5c**) mp 102—107° が得られる。 **4** の IR は $1760, 1714\text{ cm}^{-1}$ に吸収を示し、NMR は τ 5.36 の C_3 -H のシグナルの他、 τ 5.60 に C_{23} -H のシグナルを示す。 **5a, 5b, 5c** の IR, NMR はほとんど等しく、いずれも IR では $3350, 1715\text{ cm}^{-1}$ に吸収帯を示し、NMR では τ 5.34 の C_3 -H のシグナルの他 τ 6.00—6.61 に OH の付け根のプロトン 3 個のシグナルを示す。 **2c** をエーテル中水素化アルミニウムリチウムで還元すると 3 種のトリオールと思われる物質 (**6a**) mp 175—178°, (**6b**) mp 203—206°, (**6c**) mp 204—206° が得られるが、水素化ホウ素ナトリウム還元の場合と同様生成物の立体構造などに関しては精査しなかった。

2b にトルエン中 0° で五酸化リンを作用させても 3 β -hydroxy-4,4-dimethyl steroids に特徴的な Wagner-Meerwein 転位 (retropinacol 転位) は起こらず、脱水体 (**7**), $C_{32}H_{50}O_4$, mp 96—98° が得られる。この事は NMR の C_3 -H シグナルの化学シフトおよび半値幅 (5 Hz) からみて **2b** の C_3 -OH は α -配置をとるであろうという推定と一致する。

1c を無水メタノール中ナトリウムメチラートと加熱し、反応産物のエーテル移行部をガスクロマトグラフィー (1.5% SE-30 および 15% diethyleneglycol succinate) にかけると dimethyl malonate (**8**) が検出される。この反応で同時に α, β -不飽和五員環ラクトン体 (**9**) $C_{31}H_{48}O_3$, mp 273—275° も得られる。 **9** は UV で 213 nm ($\log \epsilon$ 4.20) に吸収を示し、アセチル化によりアセテート (**10a**) $C_{33}H_{50}O_4$, mp 270—275° を与える。 **9, 10a** は IR でいずれも 1739 cm^{-1} に α, β -不飽和五員環ラクトンの吸収を示し、NMR でそれぞれ τ 5.23, 5.21 に C_{23} -H による multiplet を示す他、共に τ 8.08, 8.20 に C-24, C-25 の vinylic methyl のシグナルを示す。

Chart 2

以上 carboxyacetylquercinic acid および類縁物質の相互の関係とそれらの推定構造を裏付けする化学反応並びにスペクトルデータについて述べてきた。しかしこれら物質の構造についてはいまだなお化学的に確実な証明はなされていない。そこで我々は carboxyacetylquercinic acid と lanoosterol とを化学的に関連づけることによってその絶対構造を確立する目的で **1a** の側鎖の分解を検討した。側鎖分解の手がかりをうるためまず C-23 ケトンの Baeyer-Villiger 反応を行なおうとして *m*-クロロ過安息香酸を作用させたが前述のようにデヒドロ体 (**3**) を得たのみであった。エノールアセチル化や C-22 位のフォルミル化、Grignard 反応に続く脱水などの諸法も成功しな

かった。そこで **2c** に無水酢酸-酢酸ナトリウムによるエノールラクトン化を行なったところ 2 種の α,β -不飽和五員環ラクトン (**10a**) $C_{33}H_{50}O_4$, mp 276—279°, (**10b**) mp 193—195° およびそれらの二重結合異性体 (**11**) $C_{33}H_{50}O_4$, mp 214—216° が得られた。 **10a** は先に **1c** のナトリウムメチラート処理に続くアセチル化で得られたものと一致した。 **10b** の IR, NMR は共に **10a** のものとほとんど等しく, **10a**, **10b** は立体異性体である。 **11** は IR で 1790 cm^{-1} に 5 員環ラクトンの吸収, 1710 cm^{-1} にアセチル基による吸収を示し, NMR では $\tau 5.32$ の C_3 -H のシグナルの他 $\tau 5.58$ に C-22 のオレフィンプロトンに起因する double doublet ($J=1.5, 10\text{ Hz}$) を示す。

2b を Jones の試薬で酸化して得た 3-ケト体 (**12**) $C_{31}H_{46}O_4$, mp 199—201° の場合も同様にエノールラクトン化が起こり, ケトラクトン体 (**13**) $C_{31}H_{46}O_3$, mp 181—183° が得られた。 **13** は水素化ホウ素ナトリウムで還元後アセチル化すると **14** $C_{33}H_{50}O_4$, mp 187—190° を与える。この **14** についてオゾン分解を行ない, 生成物の分離精製を試みたが量の少ないこともあって目的物を単離することは出来なかった。しかし, **11** を塩化メチレン中 -75° で短時間オゾン化し, 低温で溶媒留去後オゾニドをアセトン中直接無水クロム酸 (Jones 試薬) で酸化分解したところカルボン酸 (**15a**) $C_{27}H_{42}O_4$, mp 271—273° が得られた。 **15a** は NMR で $\tau 1.65$ に $-\text{COOH}$, $\tau 5.32$ に C_3 -H のシグナルを示し, ジアゾメタンによりメチルエステル (**15b**) $C_{28}H_{44}O_4$, mp 183—184° を与えた。Carboxy-acetylquercinic acid 系統の化合物の C_3 -OH は α 配置をとるので, lanosterol と化学的関連づけを行なうためにはここで C-3 位の配位を変換しておく必要がある。そこで **15a** を水性メタノール中水酸化カリウムで加水分解し, ジアゾメタンでメチル化して得た mp 152—153° のメチルエステルを無水クロム酸で酸化してケトエステル (**16**) $C_{26}H_{40}O_3$, mp 185—187° とした。 **16** は IR で 1724 cm^{-1} にエステルの吸収を示す他, 新たに 1703 cm^{-1} に 6 員環ケトンの吸収を示す。 **16** を水素化ホウ素ナトリウムで還元後アセチル化すると **17** $C_{28}H_{44}O_4$, mp 184—185° が得られる。 **17** の IR は 1712 cm^{-1} に吸収を示し, NMR は $\tau 5.22$ に C_3 -H の幅広いシグナルを示す, これは C_3 -H が α -axial 配置をとることを示すものである。

他方 lanosteryl acetate (**18**) についても側鎖を分解して **17** に誘導することを試みた。

まず **18** に NBS を作用せしめ側鎖の二重結合のアリル位をブロム化後脱臭化水素する方法を試みたが成功しなかった。そこで順次減炭を行なうことにし, **18** のオゾン分解を行なった。 **18** に塩化メチレン中 -75° でオゾンを通じオゾニドを Jones の試薬で酸化分解するとカルボン酸 (**19**) $C_{29}H_{46}O_4$, mp 208—212° が得られる。 **19** は $\tau 2.52$ に COOH , $\tau 5.50$ に C_3 -H の NMR シグナルを示し, ジアゾメタンでメチルエステル (**20**) $C_{30}H_{48}O_4$, mp 179—180° を与えた。 **20** にベンゼン中 methyl magnesium iodide のエーテル溶液を加え Grignard 反応を行ない, 生じた三級アルコールを精製せずにアセテートに誘導した。この際原料として用いた **18** は $\Delta^{7,9}$ -ジエン体を約 10% 含んでいたが, その比率はオゾン分解および Grignard 反応の間に約 20% まで増加した。そこで上に得たアセテートをエタノール中パラジウム-炭素を触媒として接触還元して単一の Δ^8 体 (**21**) $C_{31}H_{52}O_3$, mp 172—173° とした。 **21** は NMR で $\tau 5.46$ に C_3 -H, $\tau 8.81$ に C-24 の gem-ジメチル基のシグナルを示し, ピリジーン-オキシ塩化リンによる脱水で **22** $C_{31}H_{50}O_2$, mp 156—159° を与えた。 **22** は NMR で $\tau 4.84$ にオレフィンプロトン, $\tau 5.46$ に C_3 -H, $\tau 8.29$ に vinylic methyl のシグナルを示す。 **22** をさらに減炭すべく上記の分解反応を繰り返え

Chart 3

した。すなわち **22** をオゾン分解後ジアゾメタンでメチル化して **23** $C_{29}H_{46}O_4$, mp 169—170° とし, さらに順次 Grignard 反応, アセチル化, 接触還元を行ない **24** $C_{30}H_{48}O_3$, mp 123—127° を得た。次に **24** をオキソ塩化リンで脱水して **25** $C_{30}H_{46}O_2$, mp 152—157° とした。**25** をオゾン分解後メチル化, 続いて接触還元を行なうと mp 184—185° の物質が得られた。この物質は先にエノールラクトン体 (**11**) から得た **17** と混融しても融点降下せず, IR, $[\alpha]_D$ も一致した。したがって carboxyacetylquercinic acid の絶対構造は C-24, C-25 を除き確定した。

C-24 位の立体配置は Circular Dichroism 曲線から推定した。**1a**, **1b**, **1c** はいずれも C-23 のケトンに基づく負の Cotton 効果を示す。

1a, $[\theta]_{285}^{25} -2640$, **1b**, $[\theta]_{284}^{25} -3780$, **1c**, $[\theta]_{284}^{25} -2830$

したがって C-24 位は R-配置であることが推測される。先に我々の単離した carboxyacetylquercinic acid (**1a**), carbomethoxyacetylquercinic acid methyl ester (**1c**) はいずれも 2 個の rotamer の混合物である。しかもこれまで述べてきた実験事実から C-25 不整炭素に基づくことは明らかである。したがってこれらの物質の絶対構造はここに明らかになった。Carbomethoxyacetylquercinic acid (**1b**) は立体的にも純粋な物質であるがその C-25 の配置はなお不明である。

実験の部

融点はすべて未補正。TLC の吸着剤にはシリカゲル G (Merck) を使用。カラムクロマトグラフィーにはシリカゲル (Mallinckrodt) を用いた。

UV は Hitachi spectrometer EPS-2U, IR は Hitachi Spectrometer EPI-S2, マススペクトルは Hitachi mass spectrometer RMU-6D, NMR は Varian A60 Spectrometer (内部基準は tetramethylsilane, 溶媒は特に記載のない時は $CDCl_3$), ORD 及び CD は JASCO ORD/UV-5 でそれぞれ測定した。ガスクロマトグラフィーには Simadzu-gaschromatograph GC-1C を使用。

キノコから単離した結晶 **F** (**1c**), **G** (**2b**), **H** (**1b**), **I** (**1a**) のスペクトルデータ, 元素分析値等は前報¹⁾に記載した。

Carboxyacetylquercinic Acid (1a) のメチル化 **1a** 30 mg を CH_2N_2 etherate でメチル化し, MeOH から再結晶。mp 97—99° の **1c** 26 mg を得た。キノコから直接単離した **F** (**1c**) と IR, NMR, TLC ($CHCl_3$, R_f 0.52) により一致。

Carbomethoxyacetylquercinic Acid (1b) のメチル化 **1b** 30 mg を CH_2N_2 etherate でメチル化後, MeOH から再結晶し, mp 100—101° の無色針状晶 (**1c**) 23 mg を得た。TLC ($CHCl_3$, R_f 0.52), IR は **1a** から得た **1c** と一致。NMR (Fig. 1). *Anal.* Calcd. $C_{30}H_{56}O_7$: C, 71.96; H, 9.40. Found: C, 71.72; H, 9.56.

Carboxyacetylquercinic Acid (1a), Carbomethoxyacetylquercinic Acid (1b), Carbomethoxycetylquercinic Acid Methylester (1c) の加水分解 **1c** 217 mg を MeOH 10 ml に溶解。5% KOH 水溶液を加え, 水浴上で 5 hr 加熱還流後, 氷冷した dil. HCl で中和し, さらに水を加えて析出する沈殿を濾取し, MeOH から再結晶。mp 217—221° の無色小針状晶 (**2a**) 62 mg を得た。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3340, 2400—2700 (w), 1729 (sh), 1714. NMR τ : 6.56 (C_3-H), 9.01 (19- CH_3), 9.04 (30- CH_3), 9.27 (18- CH_3). *Anal.* Calcd. $C_{31}H_{50}O_4$: C, 76.50; H, 10.36. Found: C, 76.80; H, 10.12.

1a, **1c** からも同様操作で **2a** が得られた。 *Anal.* Calcd. $C_{31}H_{50}O_4$: C, 76.50; H, 10.36. Found: C, 76.29, H, 10.24.

Quercinic Acid (2a) のメチルエステル(2b) **1c** 563 mg を上記と同様にして KOH で加水分解後, CH_2N_2 etherate でメチル化。シリカゲルクロマトグラフィー (15 g, 展開溶媒 $CHCl_3$ -*n*-ヘキサン 1:1) で精製し, MeOH から再結晶。mp 137—138° の無色針状晶 (**2b**) 345 mg を得た。TLC ($CHCl_3$, R_f 0.42), IR, NMR でキノコから直接得た **G** (**2b**) と一致。 *Anal.* Calcd. $C_{32}H_{52}O_4$: C, 76.75; H, 10.47. Found: C, 76.53; H, 10.64. また **1b** を KOH で加水分解して得た **2a** 10 mg を CH_2N_2 でメチル化後, MeOH から再結晶したところ **2b** 6 mg が得られた。IR, NMR 共上記のものと同じ。

Quercinic Acid Methyl Ester (2b) のアセチル化 **2b** 180 mg を Ac_2O -ピリジンで常法によりアセチル化。氷水を加え析出する沈殿を濾取し, MeOH, アセトンから再結晶, 130 mg の無色針状晶 (**2d**) を得た。mp 178—181°. IR $\nu_{max}^{CHCl_3}$ cm^{-1} : 1712. NMR τ : 5.33 (C_3-H), 6.22 (OCH_3), 7.94 (OAc) 9.00 (19- CH_3), 9.06 (30, 32- CH_3), 9.12 (31- CH_3), 9.25 (18- CH_3). *Anal.* Calcd. $C_{34}H_{54}O_5$: C, 74.95; H, 10.36. Found: C, 74.66; H, 10.10.

Carboxyacetylquercinic Acid (1a) より Quercinic Acid Acetate (2c) への誘導 **1a** 6.5 g を MeOH 50 ml に溶解。5% KOH 40 ml を加え水浴上で加熱。4 hr 後, 氷冷した dil. HCl で中和し, 水で希釈。析出した沈殿を濾取。 Ac_2O -ピリジンでアセチル化。氷水を加えて析出する沈殿を濾取し, シリカゲルクロマトグラフィー (70 g, 展開溶媒 CH_2Cl_2) により精製。溶出物をアセトンから再結晶して, mp 243—244° の **2c** 2.4 g を得た。IR $\nu_{max}^{CHCl_3}$ cm^{-1} : 2400—2700 (w), 1720 (infl.), 1710. NMR τ : 2.30 ($COOH$), 5.32 (C_3-H), 7.95 (OAc), 9.00 (19- CH_3), 9.08 (30, 32- CH_3), 9.13 (31- CH_3), 9.26 (18- CH_3). *Anal.* Calcd. $C_{33}H_{52}O_5$: C, 74.96; H, 9.91. Found: C, 74.74; H, 9.87.

Carbomethoxyacetylquercinic Acid Methyl Ester (1c) のアルミナカラム処理 1c 50 mg を CHCl_3 に溶かし、アルミナのカラム (1 g) に通し、 CHCl_3 で展開した。mp 99° の 1c 21 mg が溶出、続いて MeOH の濃度を順次高めつつ CHCl_3 -MeOH で溶出した。 CHCl_3 -MeOH (1:1) の溶出液から 2b 4 mg が得られた。mp 136 — 138° , TLC, IR により 2b と同定。

Quercinic Acid Methyl Ester (2b) と *m*-Chloroperbenzoic Acid との反応 2b 174 mg を abs. CHCl_3 に溶かし、*m*-chloroperbenzoic acid 140 mg の CHCl_3 溶液 1 ml を加え、冷蔵庫 (4°) に 3 日間放置後、 Na_2SO_3 を加え CH_2Cl_2 で抽出。 CH_2Cl_2 層は KOH, H_2O で洗滌し乾燥後溶媒留去。残渣を 3 ml の THF に溶かし 30% HClO_4 0.8 ml を加え室温に一夜放置。水を加え CH_2Cl_2 で抽出。 CH_2Cl_2 層は KOH, H_2O で洗滌し、乾燥後溶媒留去。MeOH から再結晶して mp 138 — 142° の無色プリズム晶 (3) 99 mg を得た。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 1725, 1705, 1650 (sh). NMR τ : 4.58 (2H, diene), 6.30, 6.33 (OCH_3), 6.53 (C_3 -H), 9.00 (19- CH_3), 9.02 (30- CH_3), 9.05 (32- CH_3), 9.10 (31- CH_3), 9.38 (18- CH_3). Anal. Calcd. $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_4$: C, 77.06; H, 10.11. Found: C, 76.77; H, 10.34.

Quercinic Acid Methyl Ester Acetate (2d) の NaBH_4 還元 2d 54 mg をジオキサン 1 ml に溶かし、 NaBH_4 60 mg の水性ジオキサン (1:1) 溶液 2 ml を加え室温で 20 hr 攪拌。氷水を加え、 CHCl_3 で抽出。 CHCl_3 層は Na_2SO_4 で乾燥後溶媒留去。残渣をシリカゲルクロマトグラフィー (10 g, 展開溶媒 CHCl_3 :*n*-ヘキサン=95:5) に付した。最初に溶出した TLC (CHCl_3 :MeOH=95:5) で R_f 0.77 を示すフラクションをエーテル-石油エーテルから再結晶し、mp 121 — 126° の無色小針晶 (4) 4 mg を得た。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 1760, 1714. NMR τ : 5.36 (C_3 -H), 5.60 (C_{23} -H), 7.95 (OAc).

続く TLC (CHCl_3 :MeOH=9:1) で R_f 0.40 を示す部分を *n*-ヘキサンから再結晶して無色プリズム晶 (5a) 4 mg を得た。mp 192 — 196° . IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 3350, 1715. NMR τ : 5.34 (C_3 -H), 6.00—6.61 ($>\text{CH}-\text{O}-$).

TLC (CHCl_3 :MeOH=9:1) R_f 0.29 を示す第 3 のフラクションを MeOH から再結晶し、mp 163 — 166° の無色プリズム晶 (5b) 5 mg を得た。IR, NMR 共に 5a とほとんど一致した。

TLC (CHCl_3 :MeOH=9:1) で R_f 0.19 を示す第 4 のフラクションを MeOH で再結晶して無色小針状晶 (5c) 13 mg を得た。mp 102 — 107° IR, NMR 共に 5a, 5b とほとんど一致。4, 5a, 5b, 5c いずれもさらに精査はしなかった。

Carbomethoxyacetylquercinic Acid Methyl Ester (1c) の LiAlH_4 還元 1c 209 mg を abs. エーテル 10 ml に溶かし、 LiAlH_4 50 mg のエーテル懸濁液を加え室温で攪拌。20 min 後さらに LiAlH_4 50 mg を加え攪拌。10 hr 後 AcOEt を加え、さらに氷冷したロッシェル塩溶液を加えてから CHCl_3 で抽出。 CHCl_3 層は乾燥後溶媒留去。残渣をシリカゲルクロマトグラフィー (10 g, 展開溶媒 CHCl_3) に付した。TLC (CHCl_3 :MeOH=8:2) で R_f 0.44 を示すフラクションを MeOH から再結晶して無色がい子状晶 (6a) 11 mg を得た。mp 175 — 178° . また TLC (CHCl_3 :MeOH=8:2) で R_f 0.34 を示すフラクションを MeOH から再結晶して無色プリズム晶 (6b) 17 mg を得た。mp 203 — 206° . さらに TLC (CHCl_3 :MeOH=8:2) で R_f 0.28 を示すフラクションを MeOH から再結晶して mp 204 — 206° の無色プリズム晶 (6c) 11 mg を得た。IR はいずれもほとんど同じであった。これら物質についてはさらに精査はしなかった。

Quercinic Acid Methyl Ester (2b) の五塩化リンによる脱水 2b 34 mg を abs. benzene 7 ml に溶かし 2 ml のトルエンを加えて氷冷。He ガスを通じつつ 50 mg の PCl_5 を加え 0° で 1.5 hr 攪拌。次いで攪拌下 10% Na_2CO_3 7 ml を少しずつ加えてからベンゼンで抽出。ベンゼン層は減圧濃縮し、 CHCl_3 -*n*-ヘキサン (7:3) を展開溶媒としてシリカゲルクロマトグラフィー (8 g) により精製。MeOH から再結晶して mp 96 — 98° の無色小プリズム晶 (7) 15 mg を得た。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 1725, 1710, 1650. NMR τ : 4.55 (2H, olefinic proton), 6.31 (OCH_3). Anal. Calcd. $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_3$: C, 79.62; H, 10.44. Found: C, 79.34; H, 10.71.

Carbomethoxyacetylquercinic Acid Methyl Ester (1c) のナトリウムメチラート処理 1c 225 mg を abs. MeOH 5 ml に溶解。MeONa 75 mg の MeOH 溶液 5 ml を加え加熱還流。4 hr 後氷冷した conc. HCl で中和し、水で希釈してエーテル抽出。エーテル層は乾燥後溶媒留去。エーテル可溶部を取りガスクロマトグラフィーに付した。

1.5% SE-30 on chromosorb W: 225 cm, column temperature: 75° , carrier gas: N_2 , inlet press: 0.62 kg/cm², H.F.I.D., retention time: 3 分 55 秒。Dimethyl malonate (8) と一致。

15% diethyleneglycol succinate on shimalite: 225 cm, column temperature: 132° , carrier gas: N_2 , inlet press 1.45 kg/cm², H.F.I.D. retention time: 5 分 44 秒。Dimethyl malonate (8) と一致。

1c 797 mg を上と同様に反応し、15 hr 後同様処理。 CHCl_3 を展開溶媒としてシリカゲルクロマトグラフィー (15 g) により精製。MeOH から再結晶。mp 273 — 275° の無色プリズム晶 (9) 58 mg を得た。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 213 (4.20). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 3580, 1739. NMR τ : 5.23 (C_3 -H), 6.57 (C_{23} -H), 8.08, 8.20 (vinylic methyl), 9.00 (19, 30- CH_3), 9.12 (31, 32- CH_3), 9.28 (18- CH_3). Anal. Calcd. $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_3$: C, 79.43; H, 10.32. Found: C, 79.36; H, 10.44.

α , β -不飽和ラクトン体 (9) のアセチル化 9 30 mg を Ac_2O -ピリジンでアセチル化。氷水を加え析出する沈殿を濾取し、 CHCl_3 -MeOH から再結晶。mp 270 — 275° の無色プリズム晶 (10a) 20 mg を得た。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 1739, 1720 (sh). NMR τ : 5.21 (C_{23} -H), 5.32 (C_3 -H), 7.95 (OAc), 8.08, 8.20 (vinylic methyl), 9.00 (19- CH_3), 9.08 (30, 32- CH_3), 9.13 (31- CH_3), 9.26 (18- CH_3). Anal. Calcd. $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}_4$: C, 77.60; H, 9.87. Found: C, 77.64;

H, 9.73.

Quercinic Acid Acetate (2c) のエノールラクトン化 2c 2.079 g を Ac_2O 25 ml に溶かし, N_2 を通じつつ油浴中で 150° に加熱. 20 min 後 AcONa 3 mg を加えさらに 20 min 加熱. 冷後減圧濃縮し, CH_2Cl_2 に溶かして 5% NaHCO_3 , H_2O で順次洗浄. 乾燥後溶媒留去. シリカゲルクロマトグラフィー (30 g, 展開溶媒 CH_2Cl_2 : n -ヘキサン=1:1) を行なった. 最初に溶出する TLC (CHCl_3) で R_f 0.67 に単一スポットを示すフラクションをアセトンから再結晶して mp $214\text{--}216^\circ$ の小針状晶 (11) 375 mg を得た. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 1790, 1710. NMR τ : 5.32 ($\text{C}_3\text{-H}$), 5.58 (1H, double doublet, $J=1.5$, 10 Hz, $\text{C}_{22}\text{-H}$), 7.95 (OAc), 8.99 (19- CH_3), 9.06 (30,32- CH_3), 9.12 (31- CH_3), 9.26 (18- CH_3). Mass Spectrum m/e : 510 (M^+), 495 (M-CH_3), 450 ($\text{M-CH}_3\text{COOH}$), 435, 153. Anal. Calcd. $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}_4$: C, 77.60; H, 9.87. Found: C, 77.34; H, 9.99.

続いて溶出する TLC (CHCl_3) で R_f 0.55 を示すフラクションを減圧濃縮後残渣をアセトンから再結晶して mp $276\text{--}279^\circ$ の無色プリズム晶 (10a) 196 mg を得た. TLC, IR, NMR で methanolysis によって得た 10a と一致. Anal. Calcd. $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}_4$: C, 77.60; H, 9.87. Found: C, 77.46; H, 9.98.

次に溶出する TLC (CHCl_3) で 2 個のスポット (R_f 0.55, 0.49) を示す部分からは残渣 249 mg を得た. そのうち 210 mg をさらにシリカゲルクロマトグラフィー (15 g, 展開溶媒 CHCl_3 : n -ヘキサン=1:1) により精製後, アセトンから再結晶して mp $193\text{--}195^\circ$ の無色プリズム晶 (10b) 30 mg を得た. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 1738, 1720, 1680, 10a の IR とよく似る. NMR τ : 5.22 ($\text{C}_{23}\text{-H}$), 5.33 ($\text{C}_3\text{-H}$), 7.93 (OAc), 8.05, 8.20 (vinylic methyl), 9.00 (19- CH_3), 9.05 (30- CH_3), 9.08 (32- CH_3), 9.13 (31- CH_3), 9.27 (18- CH_3). Anal. Calcd. $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}_4$: C, 77.60; H, 9.87. Found: C, 77.71; H, 9.86.

Quercinic Acid Methyl Ester (2b) の CrO_3 酸化 2b 1.7 g をアセトン 500 ml に溶かし, Jones の試薬を滴加. 橙黄色が持続するようになったところで MeOH を加え, 水で希釈後, CH_2Cl_2 で抽出. CH_2Cl_2 層は乾燥後溶媒留去. 残渣をアセトンから再結晶. 1.03 g の無色針状晶 (12) を得た. mp $199\text{--}201^\circ$. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 2400—2700 (w), 1705. NMR τ : 8.88, 8.90, 8.92 (19,30,31- CH_3), 9.10 (32- CH_3), 9.23 (18- CH_3). Anal. Calcd. $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_4$: C, 76.81; H, 9.98. Found: C, 76.55; H, 9.69.

3-ケト酸 (12) のエノールラクトン化 12 1.1 g を 2c の場合と同様にエノールラクトン化し反応産物につきシリカゲルクロマトグラフィー (20 g, 展開溶媒 CH_2Cl_2 : n -ヘキサン=9:1) を行なった. TLC (CHCl_3 : n -ヘキサン=9:1) で R_f 0.32 を示すフラクションを減圧濃縮後残渣をアセトンから再結晶して mp $181\text{--}183^\circ$ の無色プリズム晶 (13) 386 mg を得た. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 1786, 1700. NMR τ : 5.57 (1H, double doublet, $J=1.5$, 10 Hz, $\text{C}_{22}\text{-H}$), 8.72 (d, $J=6.6$ Hz, CH_3), 8.77 (d, $J=6.3$ Hz, CH_3), 8.87, 8.91, 8.93 (19,30,31- CH_3), 9.01 (d, $J=7.0$ Hz, 21- CH_3), 9.10 (32- CH_3), 9.23 (18- CH_3). Anal. Calcd. $\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{O}_3$: C, 79.78; H, 9.94. Found: C, 79.56; H, 9.85.

3-ケトラクトン (13) の NaBH_4 還元 13 350 mg をジオキサン 7 ml に溶かし, NaBH_4 30 mg の水性ジオキサン溶液 1 ml を加え室温に 4 hr 放置. アセトン少量を加え, H_2O で希釈し, CHCl_3 抽出. CHCl_3 層は乾燥後溶媒留去. Ac_2O -ピリジンでアセチル化後, 常法通り処理した. 反応産物は TLC (CHCl_3 : n -ヘキサン=9:1) で 2 個のスポット (R_f 0.50, 0.39) を示すのでシリカゲルクロマトグラフィー (10 g, 展開溶媒 CHCl_3 : n -ヘキサン=9:1) に付した. R_f 0.50 を示すフラクションの濃縮残渣をアセトンから再結晶して mp $187\text{--}190^\circ$ の無色針状晶 (14) 75 mg を得た. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 1784, 1705. NMR τ : 5.48 ($\text{C}_3\text{-H}$), 5.59 (1H, double doublet, $J=1.5$, 10 Hz, $\text{C}_{22}\text{-H}$), 7.98 (OAc), 8.74 (d, $J=7.0$ Hz, $-\text{CH}_3$), 8.79 (d, $J=6.6$ Hz, $-\text{CH}_3$), 8.99 (19- CH_3), 9.03 (d, $J=6.2$ Hz, 21- CH_3), 9.12 (30,31,32- CH_3), 9.27 (18- CH_3). Anal. Calcd. $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}_4$: C, 77.60; H, 9.87. Found: C, 77.73; H, 9.88.

不飽和ラクトン体 (11) のオゾン分解 11 350 mg を CHCl_3 - AcOEt に溶かし, -75° (ドライアイス-アセトン) で 20 min O_3 を通じた. 低温 (30°) で減圧濃縮しアセトンに溶解. Jones 試薬を滴下. MeOH を少量加え水で希釈し, CH_2Cl_2 で抽出. CH_2Cl_2 層は乾燥後溶媒留去. 残渣を CH_2Cl_2 を展開溶媒としてシリカゲルクロマトグラフィー (10 g) により精製. 溶出物をアセトンから再結晶して mp $271\text{--}273^\circ$ の無色板状晶 (15a) 34 mg を得た. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 2400—2700 (w), 1710. NMR τ : 1.65 (COOH), 5.32 ($\text{C}_3\text{-H}$), 7.93 (OAc), 8.76 (d, $J=6$ Hz, 21- CH_3), 9.00 (19- CH_3), 9.02 (30- CH_3), 9.08 (32- CH_3), 9.13 (31- CH_3), 9.26 (18- CH_3). Anal. Calcd. $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: C, 73.29; H, 9.86. Found: C, 73.54; H, 9.27.

カルボン酸 (15a) のメチル化 15a 14 mg を CH_2N_2 etherate でメチル化し, アセトンから再結晶. mp $183\text{--}184^\circ$ の 15b 11 mg を得た. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 1716. Anal. Calcd. $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_4$: C, 75.63; H, 9.97. Found: C, 75.61; H, 9.90.

アセトキシカルボン酸 (15a) の加水分解, メチル化及び CrO_3 酸化 15a 27 mg を MeOH 2 ml に溶かし, 10% KOH 2 ml ($\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}=1:1$) を加え, 3 hr 還流. 氷冷し, 冷 dil. HCl で中和. H_2O で希釈し, 析出した沈殿を濾取, 水洗 CH_2N_2 でメチル化後, MeOH から再結晶. mp $152\text{--}153^\circ$ の無色針晶 21 mg を得た. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 1721.

再結晶母液も合してアセトンに溶解. Jones の試薬を滴下. MeOH を少量加え, H_2O で希釈し, CHCl_3 抽出. 乾燥後溶媒留去し, MeOH から再結晶. mp $185\text{--}187^\circ$ の無色柱状晶 (16) 12 mg を得た. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 1724, 1703. Anal. Calcd. $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_3$: C, 77.95; H, 10.07. Found: C, 77.71; H, 10.05.

ケトエステル (16) の NaBH₄ 還元, アセチル化 16 10 mg をジオキサン 1 ml に溶解. NaBH₄ 10 mg の水性ジオキサン (1:1) 溶液 1 ml を加え室温に 3 hr 放置. H₂O で希釈し, CHCl₃ 抽出. CHCl₃ 層は乾燥後溶媒除去. 残渣を Ac₂O-ピリジンでアセチル化. MeOH から再結晶. mp 184—185° の無色柱状晶 (17) 7 mg を得た. $[\alpha]_D^{25} + 63.0^\circ$ (CHCl₃, $c=0.108$). IR $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ cm⁻¹: 1712. NMR τ : 5.22 (C₃-H), 6.33 (OCH₃), 7.95 (OAc), 9.29 (18-CH₃). Anal. Calcd. C₂₈H₄₄O₄: C, 75.63; H, 9.97. Found: C, 75.36; H, 10.01.

Lanosteryl Acetate (18) の NBS との反応 18 1.41 g を abs. CCl₄ 30 ml に溶かし, NBS 1.47 g (2.85 mol equiv.), dibenzoyl peroxide の痕跡と共に赤外線ランプ (250 w) で 15 min, 加熱還流. 冷却後不溶物を濾去し, 濾液を減圧濃縮. シリカゲルクロマトグラフィー (30 g, 展開溶媒 CH₂Cl₂: *n*-ヘキサン=9:1) を行なった. TLC (CHCl₃: *n*-ヘキサン=9:1) で R_f 0.60 を示す部分を MeOH から再結晶. mp 154—156° の dehydrolanosteryl acetate 332 mg を得た. IR lanosteryl acetate とよく似る. NMR τ : 4.61 (diene), 5.45 (C₃-H), 7.95 (OAc), 9.42 (18-CH₃). Anal. Calcd. C₃₂H₅₀O₂: C, 82.34; H, 10.80. Found: C, 82.20; H, 11.10.

さらに続いて溶出した, TLC (CHCl₃: *n*-ヘキサン=9:1) で R_f 0.51 にスポットを示す部分をアセトンから再結晶して mp 116—119° の無色小針状晶 121 mg を得た. IR $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ cm⁻¹: 1720. NMR τ : 2.78—3.30 (2H), 3.59 (1H), 4.72 (2H), 5.04 (1H). 本物質についてはさらに精査はしなかった.

Lanosteryl Acetate (18) のオゾン分解 18 7.7 g を CHCl₃ 50 ml, AcOEt 20 ml に溶解. -75° で 20 min O₃ を通じた. 次いで N₂ を通導後減圧濃縮 (30°). 残渣をアセトン 75 ml に溶かし, Jones 試薬を滴下. H₂O で希釈してエーテル抽出. エーテル層は乾燥後溶媒除去. シリカゲルクロマトグラフィー (90 g, 展開溶媒 CH₂Cl₂: *n*-ヘキサン=9:1) により精製. CHCl₃: *n*-ヘキサン, ついでアセトンから再結晶して mp 208—212° の無色柱状晶 (19) 2.2 g を得た. IR $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ cm⁻¹: 2400—2700 (w), 1710. NMR τ : 2.52 (COOH), 5.50 (C₃-H), 7.95 (OAc), 8.99 (19-CH₃), 9.11 (30,31,32-CH₃), 9.30 (18-CH₃). Anal. Calcd. C₂₉H₄₆O₄: C, 75.94; H, 10.11. Found: C, 75.66; H, 9.82.

カルボン酸 (19) のメチル化 19 2.05 g を CH₂N₂ etherate でメチル化し, MeOH から再結晶. 無色鱗片状晶 (20) 2.04 g を得た. mp 179—180°. IR $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ cm⁻¹: 1720. NMR τ : 5.48 (C₃-H), 6.32 (OCH₃), 7.94 (OAc), 8.99 (19-CH₃), 9.11 (30,31,32-CH₃), 9.30 (18-CH₃). Anal. Calcd. C₃₀H₄₈O₄: C, 76.22; H, 10.24. Found: C, 76.38; H, 10.13.

メチルエステル (20) の Grignard 反応 20 2.07 g をベンゼン 50 ml に溶かし, Mg 1.3 g, MeI 5.7 g, エーテル 70 ml から調製した CH₃MgI 溶液に氷冷下少しずつ加え 20 hr 攪拌後 2 hr 加熱還流. ついで氷冷下冷飽和 NH₄Cl を加え, H₂O で希釈. ベンゼン層は 5% KOH, H₂O で順次洗滌. 乾燥後溶媒除去. 残渣を Ac₂O-ピリジンでアセチル化. 常法通り処理しアセトンから再結晶. mp 173—174° の物質 1.78 g を得た. そのうち 1.40 g を EtOH 中 Pd-C 触媒で接触還元し, 反応産物をアセトンから再結晶. mp 172—173° の無色葉状晶 (21) 1.32 g を得た. IR $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ cm⁻¹: 3620, 3430, 1718. NMR τ : 5.46 (C₃-H), 7.96 (OAc), 8.81 $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)$, 9.00 (19-CH₃), 9.12 (30,31,32-CH₃), 9.31 (18-CH₃). Anal. Calcd. C₃₁H₅₂O₃: C, 78.76; H, 11.09. Found: C, 78.87; H, 10.83.

三級アルコール (21) の脱水 21 1.29 g をピリジン 30 ml に溶かし POCl₃ 0.5 ml を加え室温で一晩放置. 氷水中に滴下し, 析出した沈殿を濾取, 水洗. シリカゲルクロマトグラフィー (30 g, 展開溶媒 CHCl₃: *n*-ヘキサン=8:2) によって精製した. アセトンから再結晶して mp 156—159° の無色小針状晶 (22) 968 mg を得た. IR $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ cm⁻¹: 1718, 1640. NMR τ : 4.84 (C₂₃-H), 5.46 (C₃-H), 7.97 (OAc), 8.29, 8.40 $\left(\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)$, 8.99 (19-CH₃), 9.10 (30,31,32-CH₃), 9.30 (18-CH₃). Anal. Calcd. C₃₁H₅₀O₂: C, 81.88; H, 11.08. Found: C, 82.06; H, 11.07.

脱水体 (22) のオゾン分解 22 946 mg を CH₂Cl₂ 20 ml に溶かし, 18 の場合と同様にオゾン化し, オゾニドを CrO₃ で酸化. シリカゲルクロマトグラフィー (30 g, 展開溶媒 CHCl₃: *n*-ヘキサン=8:2) である程度精製した後, CH₂N₂ etherate でメチル化し再結晶を繰返して mp 168—170° の無色葉状晶 (23) 120 mg を得た. 再結晶母液もシリカゲルクロマトグラフィー (20 g, CHCl₃: *n*-ヘキサン=1:1) に付し, 溶出物を MeOH から再結晶しさらに 189 mg の 23 を得た. mp 169—171°. IR $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ cm⁻¹: 1719. NMR τ : 5.48 (C₃-H), 4.33 (OCH₃), 7.96 (OAc), 9.00 (19-CH₃), 9.12 (30, 31, 32-CH₃), 9.28 (18-CH₃). Anal. Calcd. C₂₉H₄₆O₄: C, 75.94; H, 10.11. Found: C, 75.74; H, 10.28.

メチルエステル (23) の Grignard 反応 23 290 mg を 20 の場合と同様, ベンゼン中で CH₃MgI を反応させ, 反応産物を精製せずに Ac₂O-ピリジンでアセチル化. EtOH 中 Pd-C 触媒で還元し, 還元産物を MeOH から再結晶し, mp 123—127° の無色小針状晶 (24) 238 mg を得た. IR $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ cm⁻¹: 3420, 1712. NMR τ : 5.46 (C₃-H), 7.96 (OAc), 8.77 $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)$, 8.98 (19-CH₃), 9.11 (30,31,32-CH₃), 9.25 (18-CH₃). Anal. Calcd. C₃₀H₅₀O₃ · 1/2 H₂O: C, 77.07; H, 11.00. Found: C, 77.35; H, 11.00.

三級アルコール (24) の脱水 24 226 mg を 21 の場合と同様ピリジン中 POCl₃ で脱水. シリカゲルクロマトグラフィー (3 g, 展開溶媒 CHCl₃: *n*-ヘキサン=8:2) により精製した. アセトンから再結晶して mp 152—157° の無色葉状晶 (25) 172 mg を得た. IR $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ cm⁻¹: 1718, 1640. NMR τ : 5.00 (C₂₂-H), 7.95 (OAc), 8.32

$\left(\text{C}=\text{C}\begin{smallmatrix}\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\end{smallmatrix}\right)$, 8.98 (19-CH₃), 9.12 (30, 31, 32-CH₃), 9.27 (18-CH₃). *Anal.* Calcd. C₃₀H₄₈O₂: C, 81.76; H, 10.98. Found: C, 81.88; H, 11.08.

脱水体 (25) のオゾン分解 25 161 mg を 22 の場合と同様オゾン分解. 反応産物をシリカゲルクロマトグラフィー (10 g, 展開溶媒 CHCl₃: *n*-ヘキサン=8:2) によりある程度精製した後 CH₂N₂ etherate でメチル化し, さらに一度シリカゲルクロマトグラフィー (10 g, 展開溶媒 CHCl₃: *n*-ヘキサン=8:2) により精製した. MeOH から再結晶して mp 184—185° の無色柱状晶 (17) 4 mg を得た. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm⁻¹: 1711. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +60.8^\circ$ (CHCl₃, *c*=0.120) 混融, IR により 11 から得た 17 と一致. *Anal.* Calcd. C₂₈H₄₄O₄: C, 75.63; H, 9.97. Found: C, 75.92; H, 10.04.

謝辞 本研究に当たり多大の御援助を頂いた塩野義製薬研究所の武田健一所長, 沢 芳郎博士, 岡部 啓博士に厚く感謝します. また元素分析を施行された京都大学元素分析センター 穂積啓一郎博士並びにその協力者の諸氏, NMR を測定された新宮徹朗博士, 大河美都子氏, マススペクトルを測定された加藤 旭氏に感謝します. さらに塩野義製薬研究所の元素分析室の諸氏, 物理化学研究室の通 和夫博士, 栗山 馨博士並びに協力者の諸氏に感謝します.