

synergism (of synergist) was calculated from median knock down time or median lethal concentration by probit method.

Piperonyl butoxide, safrozan, *n*-propyl isomer and hinokinin were not synergistic on knock down effectiveness of dimethrin against mosquito larvae, but sulfoxide and MGK-F5026 were synergistic, and the degrees of synergism were 1.11 and 1.10 respectively. The synergistic effect of various synergists on knock down effectiveness of dimethrin against the insect was lower than

that of barthrin, allethrin or pyrethrins.

All synergists tested were synergistic on lethal effectiveness of dimethrin against the insect, and the degrees of synergism of piperonyl butoxide, sulfoxide, safrozan, *n*-propyl isomer, MGK-F5026 and hinokinin were 1.18, 1.67, 1.71, 1.95, 1.16 and 1.35 respectively.

In general, the combination of dimethrin with various synergists shows lower order of synergism than the similar combination of pyrethrins or allethrin as well as in the case of barthrin.

The Chemical Structure of Grayanotoxins. Junkichi IWASA (Department of Agricultural Chemistry, Okayama University), Zenzaburo KUMAZAWA and Minoru NAKAJIMA (Department of Agricultural Chemistry, Kyoto University) Received April 26, 1962. *Botyu-Kagaku* 27, 22, 1962. (with English résumé, 37)

5. Grayanotoxin 類の化学構造 岩佐順吉(岡山大学 農芸化学科) 熊沢善三郎, 中島 稔(京都大学 農芸化学科) 37. 4. 26. 受理

ハナヒリノキの殺虫成分は Grayanotoxin-I, -II および -III である。これら3物質の基本骨格は共通で Grayanotoxin-I $C_{22}H_{36}O_7$ を脱アセチルすると Grayanotoxin-III $C_{20}H_{34}O_6$ になり、このものを1分子脱水すると Grayanotoxin-II $C_{20}H_{32}O_6$ になる。殺虫力は Grayanotoxin-III が最も強く次は Grayanotoxin-I で Grayanotoxin-II は最も弱い。また Grayanotoxin-I と -III は晩春から夏期の葉にはあるが晩秋の葉には含有されず Grayanotoxin-II だけしか含まれて居ない。

材料の関係で先づ Grayanotoxin-II の化学構造の研究を行って Figure 1 の (I) に示す様な4環性の5個のアルコールであることを明にした。次いで Grayanotoxin-III と -I の構造はそれぞれ Figure 4 に示す様な何れも今日までに植物界には珍しい化学構造の物質であることが明らかとなった。

ハナヒリノキ *Leucothoe Grayana* Max. (シャクナゲ科イワナンテン属) は主に東北地方に野生する有毒植物であり古くから「ゆりみみず」「うじ」の防除等に使用されていた。含有される有毒物質としては Grayanotoxin-I $C_{22}H_{36}O_7$ および -II $C_{20}H_{32}O_6$ があり、更に Grayanotoxin-I が脱アセチル化した Grayanotoxin-III $C_{20}H_{34}O_6$ が存在している可能性^{1)*}がある。Grayanotoxin-II は Grayanotoxin-III を脱水すると得られる²⁾ので、これら三成分は何れも同一の炭素骨格を有している。Grayanotoxin-I はシャクナ

ゲ科(*Ericaceae*)植物に広く含有されている有毒物質 andromedotoxin と同一物^{3)**}であり、シャクナゲ属(*Rhododendron*)、ヒメシャクナゲ属(*Andromeda*)、*Kalmia* 属等の各種植物に存在し、また Grayanotoxin-III はアセビ *Pieris japonica* 中に Pieristoxin 類と一緒に含まれている⁴⁾。Grayanotoxin-II は現在迄のところハナヒリノキだけに知られた物質で夏季に採取した茎葉に多く含まれている⁵⁾。著者等は先年⁶⁻⁷⁾その官能基および酸化分解物について報告したがその後の研究により、その化学構造(I)⁸⁾を明らかにする事が出来た。

Grayanotoxin-II (以下 G-II と略記する) は1個の末端メチレン型二重結合を有し⁹⁾オゾン酸化すると formaldehyde と ketone (IIa) $C_{18}H_{30}O_6$ を得る。エタノールを溶媒として Pd-BaSO₄ 又は中性酸化白金¹⁰⁾を用いて水添すると α -dihydro-G-II (IIIa- α) $C_{20}H_{34}O_6$ m. p. 260-1¹¹⁾のみを、アルカリ性酸化白金を用いると α -dihydro-G-II と β -dihydro-G-II (IIIa- β) $C_{20}H_{34}O_6$ m. p. 217⁹⁾を得る。この二種類の dihydro-G-II は何れも紫外部 210m μ 付近に強い端吸収を示さず¹²⁾

* 宮島氏等は1930年文献記載の方法で葉から直接 m. p. 212-230°(再結溶媒として酢酸エチル使用)を得ている。この結晶のアセチル率は5.34; 5.32で結晶溶媒を含んでいる旨報告しているが約30年近く経った今日この結晶の赤外線吸収スペクトルは少量 Grayanotoxin-I が混在しているが大部分 Grayanotoxin-III である事を示す。

** Andromedotoxin は acetyl Andromedol (Tallent⁴⁾が命名)と呼ばれた事もあるが現在では Grayanotoxin-I と統一して呼ぶ事になっている。

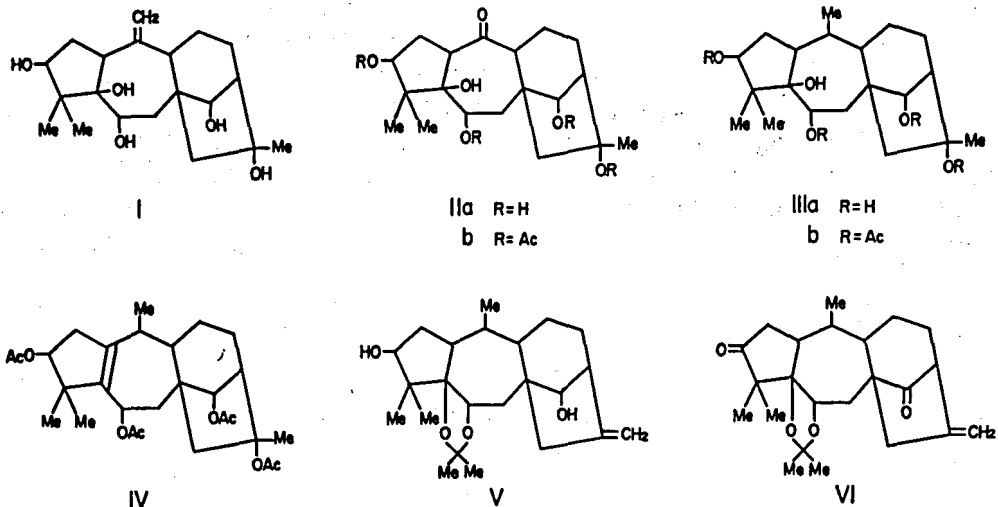
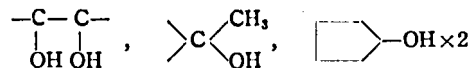


Figure 1

tetranitromethane により呈色しないので G-II には末端メチレン型以外には二重結合は存在しない。G-II および dihydro-G-II (III a) は無水酢酸—ピリジンと共に 24 時間 100° に加熱すればそれぞれ tetraacetate を生ずる^{1,6)}。この赤外線吸収スペクトルは 3650cm^{-1} に水酸基の吸収を示し tetraacetyl- α -dihydro-G-II (III b- α) $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_8$ を塩化 thionyl で処理すると anhydro 化合物 (IV)* $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_8$ を得る。これは赤外部の水酸基吸収を示さず水添出来ない tetranitromethane 陽性の四置換二重結合を有している。従って G-II はアセチル化可能の水酸基 4 つとアセチル化不能で脱水される水酸基 1 つを持っている事になり、その分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_5$ から考えて G-II は末端メチレン型二重結合を有する四環性の五価アルコールである。

G-II は 1 mol の四酢酸鉛を消費するので α -glycol が存在する⁸⁾。そこで α -dihydro- および β -dihydro-G-II (III a) のアセトン溶液を無水硫酸銅と長時間加熱すると isopropylidene 化が起ると同時に 1 分子脱水して、それぞれ isopropylidene-anhydro 化合物 (V) $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_4$ を生ずる。両者は何れも 1 mol の水素を吸収し β -異性体からは結晶性の水添体 $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_4$ が得られオゾン酸化すると formaldehyde を得る。従って isopropylidene 化の際に脱水する水酸基は $\text{CH}_3\text{>C<}$ 型である。V- α はピリジン—無水

酢酸を用いて室温でアセチル化すると diacetate $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_8$ を生じクロム酸—ピリジンで酸化すると diketone (VI) $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_4$ を得る。この二つの反応物は何れも赤外部の水酸基吸収を示さない。また diketone (VI) は 1740cm^{-1} に cyclopentanone 型の ketone 吸収 (吸収強度を cholestanone と比較すれば、2 箇に相当する強度を有す) を示す。従って α -glycol を構成せず且つ脱水されない 2 つの水酸基は第二級 cyclopentanol であり、G-II は次の様な 5 つの水酸基を持っている事が判明した¹²⁾。



α -Dihydro- および β -dihydro-G-II (III a) の α -glycol を四酢酸鉛で酸化するとそれぞれ monoketo γ -lactol (VII- α , β) $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_5$ が得られる⁹⁾。これは還元性を示さないが、臭素水で酸化するとそれぞれ monoketo- γ -lactone (VIII- α , β) $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_5$ を得る。Monoketo- γ -lactol (VII- α , β) はアルカリによりそれぞれ monoketone (IXa- α , β) $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_5$ に異性化し⁸⁾ これは強い条件でのアセチル化で水酸基の赤外部吸収を示さない tetraacetate (IX b- α) を生ずる。この異性化は γ -lactol が lactone に酸化された VIII では起らないので γ -lactol が開いて生じた aldehyde が ketone の α 位と aldol 縮合したものと考えられる。

Monoketo- γ -lactone (VIII- α , β) からはクロム酸酸化によりそれぞれ diketone- γ -lactone (Xa- α , β) $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_5$ を得る⁸⁾。これはなお 1 つの水酸基を持ってい

* (II b) を塩化 thionyl で処理すると α , β -不飽和 ketone が得られるのでアセチル化不能の水酸基は α -glycol の第三級水酸基である。更に (IV) の加水分解の際 ketone が得られないので、anhydro 化合物の構造は (IV) で表わされる。

るがクロム酸に対して安定で濃塩酸と反応して相当する第三級塩化物 (Xb- β) $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{Cl}$ を生ずるので既述の水酸基のうち、 $\text{>C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ 型がこれに相当する。従って γ -lactone を形成しており α -glycol の第二級水酸基の γ 位にある水酸基も Xa において酸化されて ketone となったものも、何れも第二級 cyclopentanol である。この diketo- γ -lactone (Xa) は顕著な Zimmermann 反応¹⁴⁾を示すので新生した ke-

tone の隣りには methylene 基がある事を示し二酸化セレンで黄色の γ -lactone (XI a- β) $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_5$ に酸化される。これも Xa と同じく濃塩酸により一塩素置換体 (XI b) $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{Cl}$ になる。酸化前の Xa では約 $300\text{m}\mu$ 付近に ketone の弱い吸収を示すだけであるが XI a では $239\text{m}\mu$ ($\log \epsilon 4.0$), $325(1.5)$, $390(1.5)$ に吸収を示す。更にその赤外線吸収スペクトルは Xa にある 3650cm^{-1} (水酸基) および 1790cm^{-1} (γ -

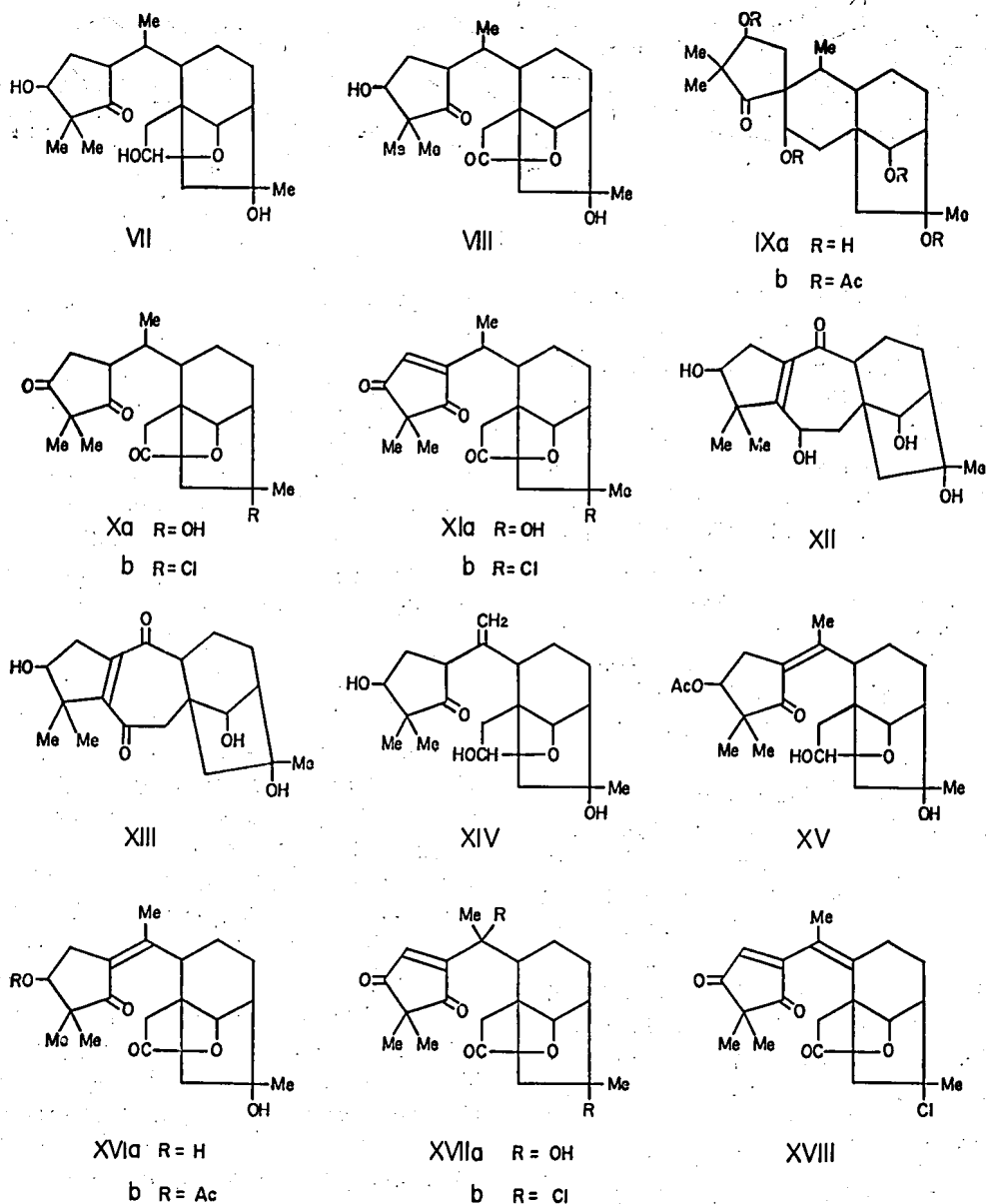
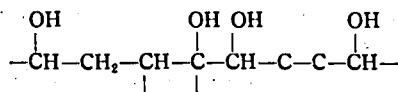


Figure 2

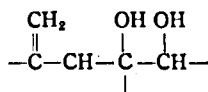
lactone) の吸収はそのままであるが 1726cm^{-1} の diketone の吸収は 1742 (弱), 1703 (強), 1695cm^{-1} (強), に移動し新に 3066 及び 1692cm^{-1} に共役 $\text{CH}=\text{C}<$ 型の吸収が現われている。しかし carbonyl 吸収帯の吸収強度は酸化前の Xa のそれとほぼ同じである。これらの事実と黄色 lactone (XIa) が亜鉛と酢酸で還元されて酸化前の Xa とその立体異性体を生ずる事は XIa に $-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}-\text{CO}-$ 型の en-1・4-dion が存在する事を説明する。従って Xa にある二つの ketone は $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CO}-$ として存在している事が判り α -glycol の第三級水酸基と Xa において ketone に酸化された第二級 cyclopentanol はお互に 1,4 位にありここ迄で得られた結果を総合して次のような G-II の部分構造式 (1) が導かれる¹²⁾。



Partial formula (1)

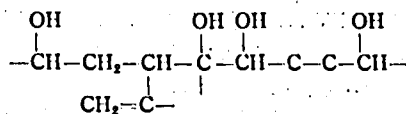
なおこの黄色 lactone (XIa) は Xa を Tollens 試薬で酸化して得られる黄色 oxycarbon 酸⁹⁾を lactone 化しても得られる。

G-II の末端 methylene をオゾン酸化して得られる ketone (IIa) $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_6$ はアルカリに対して鋭敏で条件が強いと樹脂化するが炭酸ナトリウム-炭酸水素ナトリウム緩衝液と 2 時間加熱すると 1 分子脱水して $258\text{m}\mu$ ($\log \epsilon 4.0$) に紫外線吸収を有する α, β -不飽和 ketone (XII) $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_6$ を生成する。XII には α -glycol が存在しないので α -glycol の一方の水酸基が ketone の β 位にありこれが脱水して共役不飽和 ketone が出来た事を示す。ついで XII をクロム酸-ピリジンで酸化すると水酸基が 1 つだけ酸化されて en-1・4-dion (XIII) $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_8$ になる。この紫外線における共役 ketone の吸収は XII に比べて $10\text{m}\mu$ だけ長波長側に移動し赤外部 carbonyl 吸収はより高波数域に移り二重結合の吸収強度は弱くなっている。更に XIII は亜鉛-酢酸で相当する 1,4-diketone $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_6$ に還元される。この様な事実は XIII に en-1・4-dion が存在する事を示し XII を生成する際に脱水した水酸基は α -glycol の第三級水酸基であり結局次の部分構造式 (2) が G-II に存在する事を示す¹²⁾。

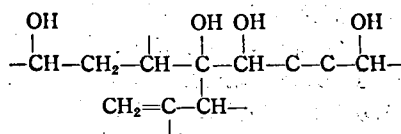


Partial formula (2)

部分構造式 (1) と (2) を組み合わせると次の 2 つの部分構造式 (3) と (4) が出る。



Partial formula (3)



Partial formula (4)

この何れが妥当であるかについての結論は末端 methylene 型二重結合をそのままにして α -glycol を開裂させついで段階的に酸化する事により得られた。即ち G-II は四酢酸鉛で β, γ -不飽和 keto- γ -lactol (XIV) $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_8$ に酸化される。ついでこれをピリジン-無水酢酸 (室温) で処理すると水酸基が 1 つだけアセチル化されると同時に ketone の β, γ -位の二重結合が α, β -位に移動して acetoxy- α, β -不飽和 keto- γ -lactol (XV) $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_8$ を得る。この紫外線吸収は $258\text{m}\mu$ に最大値を有し赤外部吸収は 1740 (アセチル基), 1715 (共役 ketone), 1615cm^{-1} (共役二重結合) にあり、且つ二重結合の吸収は異常に強く cis 型 α, β -不飽和 ketone の存在を示す¹³⁾。XV はクロム酸で相当する acetoxy- γ -lactone (XVI b) $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_8$ に酸化される。ついでこの γ -lactone (XVI b) をアルカリで加水分解すると二種類の oxycarbon 酸 (m. p. 192° $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_8$ と m. p. $130-160^\circ$ $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_8$) および γ -lactone (XVI a) $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_8$ を得る。何れも $255\text{m}\mu$ 付近に共役ケトンの吸収を有する。m. p. 192° の carbon 酸は lactone 化しても結晶性の γ -lactone が得られないが巾の広い融点を示すものは結晶性の γ -lactone を生じ、XVI b の加水分解で直接得られる (XVI a) と一致する。この γ -lactone (XVI a) は 1665cm^{-1} に弱い吸収を示すがアセチル化するとほぼ定量的にもとの XVI b を生じ 1665cm^{-1} の吸収は消失する。 α, β -不飽和 keto- γ -lactone (XVI a) および m. p. 192° の carbon 酸から得られる非結晶性の γ -lactone は何れもクロム酸で黄色の γ -lactone (XVII a) $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_8$ に酸化される。この紫外線吸収スペクトルは酸化前の XVI a の $252\text{m}\mu$ の吸収が $233\text{m}\mu$ に移動しその赤外部吸収は $1800-1600\text{cm}^{-1}$ においては前述の en-1・4-dion 系を持つ黄色 lactone XIa $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_8$ と全く同じであり、XVII a に同様な en-1・4-dion 系が存在する事を示す。この事は 3100cm^{-1} 付近に $-\text{CH}=\text{C}-$ に関する吸収が見られ且つ XVII a が Zimmermann 反応陰性である事実ともよく一致す

る。しかし XVII a の水酸基の吸収は XI a と同様な 3650cm^{-1} の他に 3400cm^{-1} 付近にもう一つの水酸基の吸収を示す。この水酸基はアセチル化されないで分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_6$ と考え合せて XVII a に第三級水酸基が新生した事を示す。XVII a は濃塩酸と反応して二塩化物 (XVII b) $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Cl}_2$ と一塩化物 (XVIII) $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{Cl}$ が得られる。何れも水酸基の吸収が認められず二塩化物 (XVII b) の赤外部 carbonyl 吸収および紫外部吸収は XVII a と全く同一である。一方一塩化物 (XVIII) は紫外部において $224\text{m}\mu$ ($\log \epsilon$ 3.9) 及び $283(4.0)$ に吸収を示し、赤外部 1560cm^{-1} に強い共役二重結合の吸収を有している。これらの吸収は $-\text{CO}\cdot\text{C}=\text{C}\cdot\text{CO}-$ 系の存在を示す。

す。従って XVI b でアセチル化されていた水酸基即ち α -glycol 開裂で生ずるケトンの γ 位に隣りにメチレン基を有する水酸基が酸化されてケトンとなると同時に二重結合が2つのケトンと共役し得る位置に移動して en-1,4-dion を形成しその移った後が水酸化されて黄色 lactone (XVII a) が生成し次いでこれが脱水して一塩化物 (XVIII) が得られた訳である。この一連の反応において XVI a から黄色 lactone (XVII a) が得られる反応は上記の部分構造式 (3) で無理なく説明出来るのでその妥当性を示す^{12,13)}。

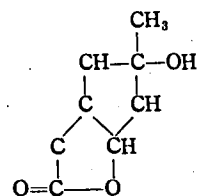
Acetoxy- α · β -不飽和-keto- γ -lactone (XVI b) はオゾン酸化すると $258\text{m}\mu$ の吸収は急速に消失し酸性部から油状の acetoxydicarbon 酸 (XIX a) を得る。これはアルカリと処理すると *trans*- α , α -dimethyl glutaconic acid^{13,16)} $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ を生ずる。更に acetoxydicarbon 酸の diethylester (XIX b) は合成した diethyl- α , α -dimethyl- β -acetoxy glutarate とその赤外線吸収スペクトルが一致する。オゾン酸化中性部からは monoxy-keto- γ -lactone (XXa) $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$ m. p. 65° が得られる。これは 0.2N-メタノール苛性ソーダで m. p. 127° の γ -lactone (XX b) $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$ に異性化する。XX b は次亜臭素酸ソーダで酸化すると bromoform, dioxycarbon 酸 (XXI) およびその γ -lactone (XXII) $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$ が得られるので methylketone を有している。更に XX b の benzene 溶液を無水硫酸銅と加熱すると anhydro 体 (XXIII) $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$ を生成し水酸基の赤外部吸収は認められず $1660, 880\text{cm}^{-1}$ に $\text{CH}_2=\text{C}<$ の吸収が存在する。そして XXIII は水素 1 mol を吸収して飽和 keto- γ -lactone (XXIV) $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$ となりオゾン酸化によりギ酸を生成する。従って XXb に $>\text{C}<\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ 型水酸基が存在している。XXb は常法により semicarbazone を生ずるのに反して XXa からは得られない。

しかし 2,4-dinitrophenylhydrazine- H_3PO_4 -エタノール溶液と加熱すると XXa と XXb は同一の anhydrohydrazone を生ずる。更に XXa を無水硫酸銅と加熱して得られる anhydro 体は結晶せず常法により semicarbazone を生成しないがアルカリによって XXb から得られる anhydro 体に異性化する。従って XXa と XXb は methylketone の立体配座に関する立体異性体である。

Dicarbon 酸 (XXI) およびその lactone (XXII) は加熱すると脱水して同一の不飽和 lactone 酸 (XXV + XXVI) $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ となる。これは水添すると相当する飽和化合物 $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$ になるがこれには $-\text{C}=\text{CH}_2$ の 890cm^{-1} の吸収も $-\text{C}=\text{CH}$ の 835cm^{-1} の吸収も消失している。次にこの不飽和 lactone 酸 (XXV + XXVI) をオゾン酸化すると formaldehyde, keto- γ -lactone 酸 (XXVII) $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5$ および油状の酸性物 (XXVIII) を得る。XXVII の赤外線吸収スペクトルは carbon 酸および γ -lactone の他に 1745cm^{-1} に cyclopentanone の吸収を示し脱水によって一部

 $=\text{CH}_2$ 型の二重結合が生成した事を示す。従って $>\text{C}<\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ 基は cyclopentane 環に結合している。この keto-lactone 酸 (XXVII) と同時に得られる酸性油状物 (XXVIII) は反応物の大部分を占めるがアルカリと処理すると $230\text{m}\mu$ ($\log \epsilon$ 3.6) に吸収を示す油状の α , β -不飽和 keto 酸 (XXIX a) を生成する。これを diethylester (XXIX b) に導き、ついで 2,4-dinitrophenylhydrazine $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_8$ m. p. 146° として確認した。更に XXIX a は次亜臭素酸ソーダにより $218\text{m}\mu$ ($\log \epsilon$ 3.8) の α , β -不飽和酸に一致した吸収を有する tricarbon 酸 (XXX) $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6$ に酸化されるので α , β -不飽和 methylketone が存在している。従って  の脱水に際して

 $=\text{CH}_2$ と  $=\text{CH}_3$ が混成し前者から XXVII の cyclopentanone が後者から XXVIII の methylketone が得られこの ketone の β 位に γ -lactone を形成している第二級 cyclopentanol があり、これがアルカリによる γ -lactone の開環と同時に



Partial formula (5)

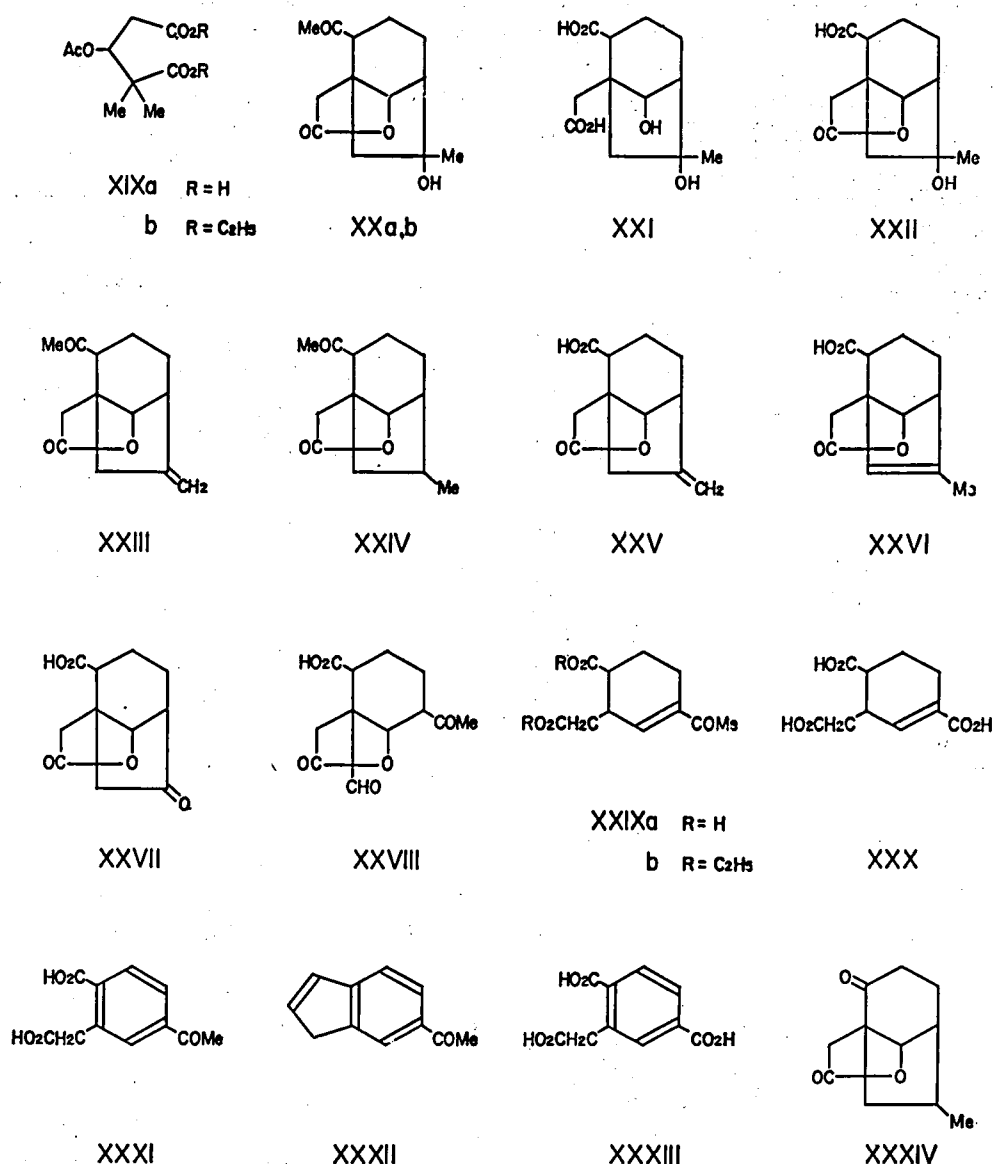


Figure 3

脱水して α, β -不飽和 methylketone を生成した訳でありこれらの引柄を綜合して γ -lactone 酸 (XXII) に上記の部分構造式 (5) が存在する筈になる。

α, β -不飽和 methylketo-dicarbon 酸 (XXIX a) を氷酢酸中で臭素化しついで加熱して脱臭化水素を行うと acetophenon-carbon 酸 (XXXI) $C_{10}H_{10}O_5$ m. p. 198-9° が得られる。なおこれは diethylester (XXIX b) を 2mol の N-bromosuccinimide で臭素化し、次いで無水酢酸ソーダと加熱して脱臭化水素し更に加

水分解しても得られる。この acetophenon-carbon 酸は次の方法によって 5-acetyl-indane¹⁷⁾ から合成された 5-acetyl-2-carboxy phenylacetic acid と混融試験および赤外線吸収スペクトル法により同定した。

5-Acetyl-indane¹⁷⁾ を 1 mol の N-bromosuccinimide で brom 化して得られる 1-bromo-5-acetyl-indane を triethanolamine で脱臭化水素して 6-acetyl-indene (XXXII) となし ついで 1 当量の重クロム酸カリ-硫酸で酸化して 5-acetyl-2-carboxy-

phenylacetic acid (XXXI) が得られた。これは次亜臭素酸で定量的に bromoform と 2,5-dicarboxy-phenylacetic acid (XXXIII) $C_9H_6O_6$ m. p. 275-280° に酸化され、これは 2,5-dimethyl phenylacetic acid¹⁸⁾ を過マンガン酸カリ酸化して得られる合成品と一致した。

この acetophenoncarbon 酸 (XXXI) の生成は芳香化前の不飽和 keto-dicarbon 酸に cyclohexane 環の存在を示し、その構造は XXIX a で示される。従って部分構造式(5)と考え合せて、オゾン開裂前の不飽和ラクトン酸の構造は XXVI でありこれから XXVIII が得られついでアルカリによる γ -lactone の開環、アルデヒドの酸化、共役化、脱炭酸により XXIX a が生成した訳である。この際 cyclohexane 環に直接結合している carbon 酸が γ -lactone を形成している可能性があるがこれは keto- γ -lactone XXIV の methylketone を Barbier-Wieland 分解した際に 1710cm^{-1} に cyclohexanone の吸収を有する油状の keto- γ -lactone (XXXIV) (2,4-dinitrophenylhydrazone m. p. 258-9° $C_{17}H_{18}O_6N_4$ として確認) が得られるので否定される。従って acetoxy- α , β -不飽和 keto- γ -lactone (XVI b) のオゾン酸化で得られる monooxy-keto- γ -lactone (XX a) は 6-methyl-2-acetyl-6,8-dihydroxy bicyclo [3.2.1]-octanyl acetic acid の γ -lactone である事が決った。

XVI b の α , β -不飽和 ketone をオゾンで酸化してこの γ -lactone (XX a) と、 α , α -dimethyl- β -acetoxy glutaric acid (XIX a) が得られた訳であるがオゾン分解で生成した官能基は前者の methylketone と後者の 2つの carboxyl 基である。そしてそのうち何れか一方の carboxyl 基は XVI b において acetoxy 基の結合している炭素とお互に 1,4-位にある筈である。がこれを満足するのは gem.-dimethyl 炭素の隣りの carboxyl 炭素であり XVI b では ketone として存在していた筈である。従ってこれと共役している二重結合は ω 位の carboxyl 炭素と XX a の methylketone 炭素の間にあったに違いない。そこでこの位置で 2つのオゾン分解生成物を二重結合で結び glutaric acid の carboxyl 基同志を単結合で結び gem.-dimethyl 基の隣りを ketone とすればオゾン酸化前の XVI b の構造が得られる。そして共役 ketone と γ -lactone の carbonyl 基は α -glycol の開裂により生じた官能基であるからこの位置で α -glycol を作り二重結合を末端 methylene 型二重結合になる様に移動させると A 環が 5員、B 環が 7員、C 環が 6員、D 環が 5員の G-II の構造 (I) が導き出される。そしてこの構造は酸化分解物即ち acetone⁷⁾, dimethylmalon

酸⁷⁾, コハク酸⁷⁾ の生成を十分に説明する。なおカリ溶解により得られる α , β -dimethyl- α -hydroxy butyric acid⁷⁾ は一次的に生成した 4-methyl-pentadione (2,3) が benzyl 酸転位して二次的に生成したものと考えられる。またゼレン脱水素で構造未知の anthracene 化合物が得られる事も説明出来る。

Grayanotoxin-III は脱水すれば Grayanotoxin-II となるから²⁾, その $\text{CH}_2=\text{C}<$ が $\text{CH}_2\text{OH}-\text{C}<$ となった構造が Grayanotoxin-III である。更に Grayano-

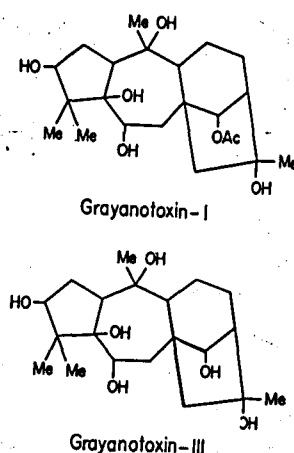


Figure 4

toxin-III の 6つの水酸基のうち何れか 1つが acetyl 化されているものが Grayanotoxin-I であるが柿沢等によれば α -glycol を開裂した際に γ -lactone が得られずに aldehyde が得られるので、 γ -lactone を形成する水酸基がアセチル化されたものが Grayanotoxin-I の構造である*。

実 験**

G-II (I) の水添：

a) 常法によつて調製し、エタノール 5ml 中で予め還元した酸化白金 (Adams) 0.1g に物質 1g をエタノール 20ml に溶解したものを加えて水添を行えば約 80分で 68ml (1mol) の水素を吸収する。触媒を別後エタノールを留去し残渣を酢酸エチルから再結すれば m. p. 217° の β -dihydro G-II (IIIa- α) $C_{20}H_{34}O_6$ (680mg), m. p. 260-1° の α -dihydro G-II (IIIa- β) $C_{20}H_{34}O_6$ (20mg) および両者の混合物を得る。

* 柿沢等²⁴⁾ は他の方法により Grayanotoxin-I の構造がこれと同一であると推論した。

** m. p. は未補正である。比旋光度はエタノール溶液で測定した。

α -Dihydro G-II⁹⁾
 $[\alpha]_D^{16} + 7^\circ$, $\log \epsilon_{210m\mu}^{KOH} 0.5$.

 $\nu_{max}^{KBr} 3650-3400cm^{-1}$.
 β -Dihydro G-II⁹⁾
 $[\alpha]_D^{16} + 4^\circ$, $\log \epsilon_{210m\mu}^{KOH} 1.8$
 $\nu_{max}^{KBr} 3650-3400cm^{-1}$.

b) a) で使用した酸化白金と同じものを 0.02 N- H_2SO_4 と 80° で 30 分かきまぜてから濾過水洗し 100° で 10 時間乾燥す¹⁰⁾. この中性酸化白金 0.1g を用い a) と同様にして物質 1g を水添すれば約 15 分を要して約 1 mol の水素を吸収しほぼ定量的に α -dihydro G-II (IIIa- α) を得る.

G-II (I) および dihydro G-II (III a) のアセチル化:

Tetraacetyl G-II $C_{28}H_{40}O_8$, m. p. 171-2°, $[\alpha]_D^{16}$

-52°, $\nu_{max}^{KBr} 3650, 3100, 1750-25, 1640cm^{-1}$, $\nu_{max}^{CCl_4} 3680-50cm^{-1}$ ($B^* = 3.25 \times 10^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{liter} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Tetraacetyl α -dihydro G-II (IIb- α)¹⁾ $C_{28}H_{42}O_8$, m. p. 171°, $[\alpha]_D^{16} + 38^\circ$, $\nu_{max}^{KBr} 3650, 1750-25cm^{-1}$, $\nu_{max}^{CCl_4} 3680-50cm^{-1}$ ($B = 2.82 \times 10^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{liter} \cdot \text{cm}^{-2}$).

Tetraacetyl β -dihydro G-II (II b- β)⁹⁾ $C_{28}H_{42}O_8$, m. p. 207°, $[\alpha]_D^{16} - 66^\circ$, $\nu_{max}^{KBr} 3650, 1750-25cm^{-1}$.

$\nu_{max}^{CCl_4} 3680-60cm^{-1}$ ($B = 2.38 \times 10^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{liter} \cdot \text{cm}^{-2}$).

G-II (I) のオゾン酸化:

物質 1g を水酢酸 20 ml にとかし室温 (20°) でオゾン飽和せしめた後 (臭素付加試験で確認) 水約 30 ml を加えて蒸溜する. 溜液から formaldehyde の 2, 4-dinitro-phenylhydrazon 100mg (理論値の 17%) m. p. 164° を得る. 残渣は重曹を加えて中和後, 酢酸エチルで繰り返し抽出すればほぼ定量的に m. p. 226-7° (分解) の (II a) を得る. 酢酸エチルから再結すれば m. p. 234-5° (分解) を示す. $[\alpha]_D^{16} - 112^\circ$.

$\lambda_{max}^{KOH} 290m\mu$ ($\log \epsilon 1.5$). $\nu_{max}^{KBr} 3600-3400, 1700cm^{-1}$. $C_{18}H_{30}O_6$ 計算値 C, 64.38; H, 8.53 実験値 C, 64.18; H, 8.53

Tetraacetyl α -dihydro G-II (III b- α) の脱水:

物質 1g をピリジン 10 ml にとかし氷冷下塩化 thionyl 1 ml を加え室温に 3 時間放置後氷水中に注ぎ込めば粉状物 1g を得る. n-Hexane から再結を重ねれば m. p. 184° の anhydro 化合物 (IV) を得る. Tetranitromethane で黄色を呈す. $\nu_{max}^{NaOH} 1750-25cm^{-1}$. $C_{28}H_{40}O_8$ 計算値 C, 66.64; H, 7.99 実験値 C, 66.39;

H, 8.05

なお (IV) は次のようにして脱 acetyl される. 即ち (IV) 200 mg をエタノール 2 ml にとかし苛性ソーダ 200 mg と水 2 ml を加え 1 時間逆流加熱す. 次いで 2N-塩酸で酸性としてエーテルで連続抽出する. 抽出液は乾燥後溶剤を留去する. 得られる樹脂状物に酢酸エチル少量を加えれば結晶 m. p. 182-3° が析出する. 酢酸エチルから再結すれば m. p. 185-6° を示す. $\nu_{max}^{NaOH} 3600-3300cm^{-1}$. $C_{20}H_{32}O_4$ 計算値 C, 71.38; H, 9.59 実験値 C, 71.13; H, 9.79

(II b)⁹⁾ の脱水:

物質 500 mg をピリジン 5 ml にとかし氷冷下塩化 thionyl 0.5 ml を滴加後 2 時間室温に放置す. 反応物を氷水中に注げば粗結晶 450 mg, m. p. 167-70° を得る. n-Hexane から再結. m. p. 179°. $\lambda_{max}^{KOH} 250m\mu$ ($\log \epsilon 4.0$), 328(2.3). $\nu_{max}^{NaOH} 1750-1730, 1672, 1650cm^{-1}$. $C_{27}H_{38}O_8$ 計算値 C, 64.27; H, 7.19 実験値 C, 64.51 H, 7.32

Isopropylidene-anhydro- α -dihydro G-II (V- α):

物質 1g を無水硫酸銅 35g と無水アセトン 200 ml と共に湯浴上で 12 時間逆流加熱す. 湯時硫酸銅を濾し濾液を減圧乾固すれば粘い油状物を得る. これを benzene にとかし alumina 20g を用いて benzene で溶出すれば結晶 0.65g, m. p. 176-7° を得る. 酢酸エチル n-hexane で再結. m. p. 187-8°. $\nu_{max}^{KBr} 3400, 1650cm^{-1}$. $C_{23}H_{38}O_4$ 計算値 C, 73.36; H, 9.64 実験値 C, 73.09; H, 9.75

Isopropylidene anhydro β -dihydro G-II (V- β):

m. p. 216-7°. $\nu_{max}^{KBr} 3450, 3060, 1650cm^{-1}$. $C_{23}H_{38}O_4$ 計算値 C, 73.36; H, 9.64 実験値 C, 73.11; H, 9.46

Isopropylidene-anhydro- β -dihydro G-II (V- β) の水添:

物質 120 mg をエタノール 5 ml にとかし予め還元した酸化白金 (Adams, 稀硫酸処理) 30 mg の存在下に水添すれば 6.5 ml (約 1 mol) の水素を吸収する. 常法に従って処理すれば結晶析出. エーテルから再結すれば m. p. 163° を示す. $\nu_{max}^{KBr} 3450cm^{-1}$. $C_{23}H_{38}O_4$ 計算値 C, 72.97; H, 10.12 実験値 C, 72.88; H, 10.31

Isopropylidene anhydro α -dihydro G-II (V- α) のオゾン酸化:

物質 250 mg をクロロホルム 5 ml にとかし 0~5° で臭素反応が陰性となるまでオゾン気流を通ずる. 反応終了後水 10 ml を加えて dimedone 水溶液中に蒸溜し 2 時間放置後クロロホルムを留去すれば 10 mg の

* 吸収強度(B) は半値巾の四倍について積分した¹⁰⁾

formaldehyde-dimedone 縮合体 m. p. 188° を得る。これは合成品と赤外線吸収スペクトル、混融試験により一致した。黄色残留物は酢酸エチルで抽出すれば黄色油状物を得る。これにエーテル少量を加えて放置すれば結晶を微量得る。m. p. 約 275°。Zimmermann 反応 pink 呈色。 $\nu_{\max}^{\text{nujol}} 3400, 1745\text{cm}^{-1}$ 。

Isopropylidene anhydro α -dihydro G-II (V- α) のアセチル化：

物質 620 mg をピリジン 5 g にとかし無水酢酸 5 g を加えて室温で一晩放置後水 50 ml に注ぎ benzene で抽出し 2N-塩酸、2N-炭酸ナトリウム水の順に洗浄し乾燥後 benzene を留去す。得られる油状物は benzene にとかし alumina を用いて溶出 chromatography を行えば benzene 溶出部から粗結晶 m. p. 121-4°, 420 mg を得る。n-Hexane から再結 m. p. 128-129°。 $\nu_{\max}^{\text{KBr}} 3065, 1740, 1660\text{cm}^{-1}$ 。 $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_6$ 計算値 C, 70.40; H, 8.75 実験値 C, 70.69; H, 8.83

Isopropylidene anhydro α -dihydro G-II (V- α) のクロム酸-ピリジン酸化：

物質 300 mg をピリジン 4 ml にとかし無水クロム酸 300 mg, ピリジン 8 ml から作った復合体中に加え一晩放置後内容を水 50 ml に注ぎ酢酸エチルで抽出し 2N-塩酸、飽和食塩水の順に洗浄す。乾燥後溶媒を留去すれば粗結晶 230 mg を得る。酢酸エチルで再結すれば diketone と monoketone を得る。a) Diketone (VI) m. p. 235-6。 $\nu_{\max}^{\text{KBr}} 3050, 1740, 1645\text{cm}^{-1}$ 。 $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3} 1740\text{cm}^{-1}$ ($B=4.84 \times 10^4 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{liter} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。cf. cholestanone 2.36 & $2.47 \times 10^4 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{liter} \cdot \text{cm}^{-2}$)。 $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_4$ 計算値 C, 74.19; H, 8.60 実験値 C, 74.26; H, 8.68 b) monoketone m. p. 182-4°。 $\nu_{\max}^{\text{nujol}} 3450, 1750, 1650\text{cm}^{-1}$ 。 $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_4$ 計算値 C, 73.76; H, 9.15 実験値 C, 73.69; H, 8.84

α -Dihydro G-II (IIa- α) の四酢酸鉛酸化⁹⁾：

VII- α $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_6$ 。 m. p. 163°。 $[\alpha]_D^{25} -57^\circ$ 。 $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}} 302\text{m}\mu$ ($\log \epsilon 1.5$)。 $\nu_{\max}^{\text{KBr}} 3600-3300, 1733\text{cm}^{-1}$ 。

$\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3} 1738\text{cm}^{-1}$ ($B=1.54 \times 10^4 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{liter} \cdot \text{cm}^{-2}$)

β -Dihydro G-II (IIa- β) の四酢酸鉛酸化⁹⁾：

VII- β $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_6$ 。 m. p. 126-8°。 $[\alpha]_D^{25} -116^\circ$ 。

$\lambda_{\max}^{\text{EtOH}} 296\text{m}\mu$ ($\log \epsilon 1.5$)。 $\nu_{\max}^{\text{KBr}} 3600-3200, 1730\text{cm}^{-1}$ 。

$\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3} 1737\text{cm}^{-1}$ ($B=1.94 \times 10^4 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{liter} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Keto- γ -lactol (VII) の臭素水酸化：

a) α -異性体；物質 1 g を dioxane 2 ml にとかしこれに水 150 ml および炭酸カルシウム 2 g を加える。内容をよく振とうしながら臭素水 (臭素 0.5 g を

水 80 ml にとかしたものを) を 5 分毎に 20 ml ずつ 2 回次いで 10 ml ずつ 4 回に分けて加え更に 1 時間半振とう後一夜放置す。炭酸石灰を汙別し溶液に食塩を飽和してから酢酸エチルで抽出し乾燥後溶媒を留去して結晶と樹脂の混合物 0.9 g を得た。酢酸エチルで結晶を分離後同一溶媒で再結すれば m. p. 196-7° の VIII- α を 350 mg 得る。Zimmermann 反応陰性。 $[\alpha]_D^{25} -54^\circ$ 。 $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}} 300\text{m}\mu$ ($\log \epsilon 1.5$)。 $\nu_{\max}^{\text{KBr}} 3650,$

3400, 1760, 1730 cm^{-1} 。 $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3} 1792, 1735\text{cm}^{-1}$ ($B=6.26 \times 10^4 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{liter} \cdot \text{cm}^{-2}$)。 $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_6$ 計算値 C, 68.54; H, 8.63; Mol. Wt. 350 実験値 C, 68.24; H, 8.40; Mol. Wt. 368 (ケン化法)

b) β -異性体；a) と全く同様に処理して物質 500 mg から 400 mg の VIII- β を得る。酢酸エチルから再結。 m. p. 185-6°。 Zimmermann 反応陰性。 $[\alpha]_D^{25} -85^\circ$ 。 $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}} 300\text{m}\mu$ ($\log \epsilon 1.5$)。 $\nu_{\max}^{\text{KBr}} 3650, 3440, 1770, 1730\text{cm}^{-1}$ 。 $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3} 1788, 1741\text{cm}^{-1}$ ($B=6.74 \times 10^4 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{liter} \cdot \text{cm}^{-2}$)。 $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_6$ 計算値 C, 68.54; H, 8.63; Mol. Wt. 350 実験値 C, 68.68; H, 8.66; Mol. Wt. 362 (ケン化法)

Keto- γ -lactol (VII) の異性化⁹⁾：

a) α -異性体；物質 1 g に N メタノール 苛性ソーダ 10 ml を加え一夜放置後減圧濃縮すれば結晶 0.9 g を析出する。 m. p. 251°。 $\nu_{\max}^{\text{nujol}} 1728, 1709\text{cm}^{-1}$ 。酢酸エチルから再結すれば 1728cm^{-1} に吸収を示す m. p. 250-1° の結晶 0.7 g と 1709cm^{-1} に吸収を示す m. p. 255° の結晶 0.1 g を得る。

m. p. 250-1°。 $[\alpha]_D^{25} -40^\circ$ 。 $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}} 300\text{m}\mu$ ($\log \epsilon 1.4$)。 $\nu_{\max}^{\text{nujol}} 3600-3200, 1728\text{cm}^{-1}$ 。 $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_6$ 計算値 C, 68.15; H, 9.15 実験値 C, 68.14; H, 9.21

m. p. 255°。 $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}} 300\text{m}\mu$ ($\log \epsilon 1.3$)。 $\nu_{\max}^{\text{nujol}} 3600-3300, 1709\text{cm}^{-1}$ 。 $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_6$ 計算値 C, 68.15; H, 9.15 実験値 C, 68.01; H, 9.15。

b) β -異性体；a) と同様に処理すれば m. p. 252-4° の結晶を得る。 $[\alpha]_D^{25} -62^\circ$ 。 $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}} 302\text{m}\mu$ ($\log \epsilon 1.4$)。 $\nu_{\max}^{\text{KBr}} 3600-3300, 1730\text{cm}^{-1}$ 。 $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_6$ 計算値 C, 68.15; H, 9.15 実験値 C, 68.12; H, 9.41

IX a- α のアセチル化⁹⁾：

1728cm^{-1} に吸収を示す IXa- α を無水酢酸-ピリジンで 100°, 24 時間アセチル化すれば m. p. 208° の IX b- α $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{O}_6$ を得る。 $[\alpha]_D^{25} -72^\circ$ 。 $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}} 300\text{m}\mu$ ($\log \epsilon 1.4$)。 $\nu_{\max}^{\text{nujol}} 1750-1740, 1728\text{cm}^{-1}$ 。

Keto- γ -lactone (VIII) のクロム酸々化：

a) α -異性体 物質 100 mg を氷酢酸 1 ml にとかし

し、5%クロム酸-酢酸(80%)溶液 1 ml を加え室温に一夜放置する。反応液はメタノールを加え未反応クロム酸を分解後酢酸臭のなくなるまで繰り返し減圧濃縮すれば Xa- α (60mg)が析出する。水から再結。m.p. 152°. Zimmermann 反応、赤紫色。銀鏡反応、陽性。 $[\alpha]_D^{25} -56^\circ$. $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 295m μ (log ϵ 1.7), 320 (1.5).

$\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ 3650, 1780, 1727cm $^{-1}$. $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ 1789, 1730cm $^{-1}$ (B=8.95 $\times 10^4$ · mole $^{-1}$ · liter · cm $^{-2}$) C₂₀H₂₂O₆ 計算値 C, 68.94; H, 8.10 実験値 C, 69.01; H, 8.04

b) β -異性体; a) と同様に処理して m.p. 209-10° の Xa- β を得る。Zimmermann 反応赤紫色。銀鏡反応陽性。 $[\alpha]_D^{25} -77^\circ$. $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 293m μ (log ϵ 1.8), 310 (1.6). $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ 3650, 1790, 1728, 1715cm $^{-1}$.

$\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ 1788, 1726cm $^{-1}$ (B=8.78 $\times 10^4$ · mole $^{-1}$ · liter · cm $^{-2}$) C₂₀H₂₂O₆ 計算値 C, 68.94; H, 8.10 実験値 C, 69.10; H, 8.19

Xa- β の濃塩酸処理:

物質 200 mg を氷冷しながら 40%塩酸 5 ml に加えれば溶解する。これを氷室中に放置すれば Xb- β 120 mg を析出する。酢酸エチルから再結。m.p. 178° (分解)。Beilstein 反応は陽性で、そのエタノール溶液に 2% AgNO₃-エタノール溶液を加えると 1~2 秒後に白濁し始めるので、第三級塩化物と考えられる²⁰⁾。 $[\alpha]_D^{25} -90^\circ$. $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 291m μ (log ϵ 1.8), 315 (1.6).

$\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ 1790, 1728, 1715cm $^{-1}$. C₂₀H₂₇O₄Cl 計算値 C, 65.45; H, 7.42 実験値 C, 65.20; H, 7.43

Dikeo- γ -lactone (Xa- β) の二酸化セレン酸化:

物質 170 mg を氷酢酸 7 ml にとかし、新に昇華して精製した二酸化セレン 100mg を 0.1ml の水にとかしたものを加え約 70° で 5 時間加熱すれば赤色の金属セレンが沈降し反応液は黄色を呈する。セレンを濾別した濾液に水を加えて減圧乾固し残渣をエーテルに溶す。エーテル溶液は飽和重ソウ水、飽和食塩水の順に洗浄し、乾燥後エーテルを留去すれば黄色の油状物 100 mg を得る。これをエーテル少量にとかし alumina 10g を用いて溶出クロマトを行う。エーテル(10)-メタノール(1)混液で溶出される部分から黄色結晶(XI a- β)を析出する。m.p. 140-1°. 溶出クロマトの際得られる非結晶部分は 40%塩酸 2 ml を加え氷室中に 3 時間放置後、反応液を氷水中に注げば淡黄色粉状物(XI b- β)を得る。これを酢酸エチルから再結。m.p. 186° (分解)。

m.p. 140-1°. Zimmermann 反応陰性。 $[\alpha]_D^{25} -70^\circ$. 半波還元電位 0.87V (pH7). $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 239m μ (log ϵ 4.0), 325 (1.5), 390 (1.5). $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ 3650, 3065,

1790, 1742 (肩), 1710, 1705, 1602cm $^{-1}$. $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ 1791, 1748 (肩), 1705cm $^{-1}$ (B=9.1 $\times 10^4$ · mole $^{-1}$ · liter · cm $^{-2}$) C₂₀H₂₂O₆ 計算値 C, 69.34; H, 7.57 実験値 C, 69.04; H, 7.87

m.p. 186°. Beilstein 反応陽性。 $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 239m μ (log ϵ 4.0), 320 (1.6), 390 (1.5). $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ 3065, 1790, 1740 (肩), 1705, 1600cm $^{-1}$. C₂₀H₂₂O₄Cl 計算値 C, 65.81; H, 6.91 実験値 C, 65.92; H, 6.97

なお α -異性体(Xa- α)を同様に酸化すれば、黄色油状物を得るも結晶化に成功しなかった。しかしその赤外部 1800-1600cm $^{-1}$ 領域の吸収は XI a- β と同じであった。またこの XI a- β は次の方法でも得られる。即ち Xa- β をアルカリ性銀溶液(Tollens 氏試薬)で酸化すると m.p. 176° (分解)の黄色 carbon 酸²¹⁾が得られる。 $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 242m μ (log ϵ 3.9), 330(1.6), 390 (1.5). 半波還元電位 -0.97V (pH 7 及び 10), -0.69V (pH 2). $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ 3400, 3200-2600, 1733 (肩), 1708, 1703, 1600cm $^{-1}$. C₂₀H₂₂O₆ 計算値 C, 65.88; H, 7.75 実験値 C, 65.90; H, 7.68. ついでこの黄色 carbon 酸 500 mg を氷酢酸 20 ml にとかし 30 分間逆流加熱する。放冷後水を加えて減圧乾固し、残渣をエーテルに収容、飽和重ソウ水、飽和食塩水の順に洗浄し乾燥後溶媒を留去すれば XI a- β 420 mg, m.p. 140-1° を得る。酢酸エチルから再結。m.p. 143-4°, C₂₀H₂₂O₆ 計算値 C, 69.32; H, 7.57 実験値 C, 69.34; H, 7.37. 二酸化セレン酸化で得られる XI a- β と混融試験および赤外線吸収スペクトルの比較により一致した。そしてこの黄色 lactone (XI a- β) 200mg を 40%塩酸 3 ml 中に氷冷下で加えれば溶解する。一夜氷室に放置すれば黄色結晶(XI b- β) 180 mg を得る。酢酸エチルから再結。m.p. 183-4° (分解). C₂₀H₂₂O₄Cl 計算値 C, 65.81; H, 6.91 実験値 C, 65.81; H, 7.00. 二酸化セレン酸化によって得られる非結晶性部分を濃塩酸処理して得られる黄色塩化物(XI b- β)と赤外線吸収スペクトルが一致した。

En-1,4-dion (XI a- β) の亜鉛-酢酸還元:

物質 240 mg を氷酢酸 10 ml にとかし逆流加熱をしながら亜鉛末(2N-塩酸で活性化したもの) 1g を 10 分毎に 5 回に分けて加える。反応液の黄色は漸次消失する。加え終わってから約 30 分間加熱する。亜鉛末を濾し濾液は水を加えて減圧乾固し残渣を酢酸エチルに収容し飽和重ソウ水、飽和食塩水の順に洗浄し乾燥後溶媒を留去すれば粘性無色油状物を得る。エーテルを加えると結晶化する。160 mg. m.p. 178-81°. エタノールで繰り返し再結晶すれば針状晶 m.p. 196-7° と柱状晶 m.p. 191-2° が得られる。針状晶は Xa- β と赤外線吸収スペクトルは全く一致する。

m. p. 191-2° 柱状晶。Zimmermann 反応及び銀鏡反応陽性。 $[\alpha]_D^{25} + 21^\circ$. $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 292m μ (log ϵ 1.8), 310 (1.6). $\nu_{\max}^{\text{NaJol}}$ 3620, 1790, 1720cm $^{-1}$. $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_5$ 計算値 C, 68.92; H, 8.10 実験値 C, 68.53; H, 8.40

Ketone (II a) の脱水による α, β -不飽和 ketone (XII) の生成:

物質 500 mg をメタノール 25 ml にとかし Na_2CO_3 - NaHCO_3 緩衝液 (M/5- Na_2CO_3 1 ml と M/5- NaHCO_3 11.5 ml を混じ、水を加えて 50 ml となしたものの) 25 ml を加え湯浴中で逆流加熱す。時々その一部をとって 258m μ の吸光度を測定し一定値に達するまで加熱する (約 2 時間)。反応液は減圧濃縮すれば結晶が析出する。結晶は石油集し液は食塩飽和後酢酸エチルで抽出すれば更に結晶を得る。粗結晶 390 mg. m. p. 230-245°. 酢酸エチルから再結. m. p. 260-2° (分解)。四酢酸鉛を消費しない。 $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 258m μ (log ϵ 4.0), 325 (2.1). $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ 3500, 1650, 1600cm $^{-1}$ $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_5$ 計算値 C, 67.82; H, 8.46 実験値 C, 67.60; H, 8.49

α, β -不飽和 ketone (XII) のクロム酸-ピリジン酸化:

物質 300 mg をピリジン 3 ml にとかし無水クロム酸 (300mg)-ピリジン (7 ml) 複合体中に冷却しながら加え室温に 5 時間放置する。反応液は塩酸を適量加えた水中に注ぎ酢酸エチルで繰り返し抽出後飽和食塩水で洗浄乾燥後溶媒を留去すれば XIII 200 mg, m. p. 210-11° を得る。酢酸エチルから再結. m. p. 214°. 塩化鉄反応陰性、苛性アルカリと加温すれば赤変する。Zimmermann 反応は淡桃色を呈す。 $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 268 m μ (log ϵ 3.9), 348 (2.2). $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ 3300, 1687, 1672, 1600cm $^{-1}$. $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ 1672cm $^{-1}$ ($B=3.47 \times 10^4 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{liter} \cdot \text{cm}^{-2}$). $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_5$ 計算値 C, 68.24; H, 7.84 実験値 C, 68.39; H, 7.95

XIII のアセチル化:

物質 350mg をピリジン 2ml にとかし無水酢酸 2ml を加え一夜室温に放置後、常法に従って処理すれば粗結晶 320mg を得る。酢酸エチル-*n*-hexane 混液から再結. m. p. 208-10°. $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 263m μ (log ϵ 3.9), 350 (2.1). $\nu_{\max}^{\text{NaJol}}$ 3530, 3300, 1735, 1675, 1665, 1610cm $^{-1}$. $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_6$ 計算値 C, 67.00; H, 7.50; CH_3CO , 11.42 実験値 C, 66.67; H, 7.57; CH_3CO , 11.42 (50% H_3PO_4 で加水分解)

XIII の亜鉛-酢酸還元:

物質 80 mg を氷酢酸 2 ml にとかし加熱しながら亜鉛末 (活性) 50 mg を数回に分けて 5 分毎に加える。

添加終了後更に 30 分間加熱す。反応液は亜鉛末を分別し、濾液を減圧乾固する。内容を酢酸エチルに溶し飽和重ソウ水、飽和食塩水の順に洗浄し乾燥後溶媒を留去すれば 80mg の粘い油状物を得る。エーテルを加えて放置すれば結晶が析出する。酢酸エチル-*n*-hexane 混液から再結. m. p. 187°. $\nu_{\max}^{\text{NaJol}}$ 3300, 1700 cm $^{-1}$ $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_5$ 計算値 C, 67.83; H, 8.39 実験値 C, 67.95; H, 8.42

G-II (I) の四酢酸鉛酸化による不飽和 keto- γ -lactol (XIV) の生成:

物質 5g を無水ベンゼン 150 ml と無水エーテル 20 ml の混液にけん濁し、急速にかきまぜながら 50° で四酢酸鉛 6.5g をヨードカリ澱粉紙で検しつつ少量ずつ加える。添加終了後 30 分間かきまぜを続けた後温時二酢酸鉛を分別す。濾液に 2~3 滴の水を加えて約 5° に冷却すれば粗結晶 4.0g, m. p. 140-2° を析出する。エーテルから再結. m. p. 156-7°. $[\alpha]_D^{25} - 76^\circ$.

$\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 258m μ (log ϵ 1.92), 300 (1.62). $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ 3600-3200, 1735, 1640cm $^{-1}$. $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ 1737cm $^{-1}$ ($B=1.79 \times 10^4 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{liter} \cdot \text{cm}^{-2}$). $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{H}_2\text{O}$ 計算値 C, 65.14; H, 8.76 実験値 C, 65.20; H, 8.89

不飽和 keto- γ -lactol (XIV) のアルカリによる異性化:

物質 300 mg をエーテル 100 ml にとかしこれに N-苛性ソーダ 20 ml を加えて約 10 分間はげしく振とうする。アルカリ層は淡褐色に色付く。振とうした反応液はそのままエーテル連続抽出すれば結晶 290 mg, m. p. 235° (褐変) を得る。酢酸エチルから再結. m. p. 248-9° (褐変). $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ 3500-3300, 3035, 1735, 1640cm $^{-1}$. $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_5$ 計算値 C, 68.54; H, 8.63 実験値 C, 68.71; H, 8.59. 異性化した結晶の酒精溶液を酸化白金 (稀硫酸処理) の存在下に水添すれば約 1 モルの水素を吸収して m. p. 243-5° の結晶を得る。これは IX a- β と赤外線吸収スペクトルの比較および混融試験の結果一致する。 $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_5$ 計算値 C, 68.15; H, 9.15 実験値 C, 68.19; H, 8.93

不飽和 keto- γ -lactol (XIV) の無水酢酸-ピリジン処理:

物質 500 mg をピリジン 2.5g にとかしこれに無水酢酸 2.5g を加えて一日室温に放置す。内容を氷水中に注ぎ無水酢酸を分解後エーテルで抽出し 2N-塩酸、2N-炭酸ソーダ、水の順に洗浄し乾燥後溶媒を留去すれば XV 450 mg を得る。50% エタノールから再結. m. p. 192°. $[\alpha]_D^{25} + 109.4^\circ$. $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 258m μ (log ϵ 4.2), 345 (2.9). $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ 3600, 3300, 1740, 1715, 1615cm $^{-1}$. $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ 1728, 1707cm $^{-1}$ ($B=4.4 \times 10^4 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{liter}$

cm^{-2} . $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_6$ 計算値 C, 67.35; H, 8.15 実験値 C, 67.22; H, 8.25

60.1 mg の XV に 0.1N-エタノール苛性ソーダ 10 ml を加え 1 時間逆流加熱後 0.1N-塩酸で逆滴定すれば苛性ソーダ 6.99mg (理論量 6.13mg) を消費した事が判った。中和した溶液は減圧濃縮してエタノールを留去し残渣をエーテル抽出すれば結晶を析出する。m. p. 248-9° (褐変)。赤外線吸収スペクトルは XIV のアルカリによる異性化物と全く同一であった。

Acetoxy- α , β -不飽和 keto- γ -lactol (XIV) のクロム酸々化:

物質 200 mg を 4 ml の氷酢酸にとかしこれに 5% クロム酸-酢酸 80% 溶液 2 ml を加え室温に一夜放置す。木精を加え過剰のクロム酸を分解後水を加えて減圧濃縮を繰り返せば 120 mg の XVI b を得る。酢酸エチル-*n*-hexane から再結。m. p. 163°. $[\alpha]_D^{20} + 96^\circ$. $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 255m μ (log ϵ 4.2), 347 (1.9). $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3640, 1770, 1740, 1715, 1615 cm^{-1} . $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 1790, 1734, 1712 cm^{-1} ($B=9.41 \times 10^4 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{liter} \cdot \text{cm}^{-2}$. $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_6$ 計算値 C, 67.67; H, 7.84 実験値 C, 67.63, H, 7.87

Acetoxy- α , β -不飽和 keto- γ -lactone (XVI b) の加水分解:

物質 1g をメタノール 10 ml にとかしこれに N-メタノール 苛性ソーダ 10 ml を加え室温に一夜放置後 2N-塩酸で酸性となし減圧濃縮すれば carbon 酸混合物 650mg, m. p. 140° 及び 180° (分解) を得る。結晶の母液はエーテル連続抽出すれば γ -lactone (XVI a) 100 mg を得る。酢酸エチルから再結。m. p. 214-5°. $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 255 m μ (log ϵ 4.15), 343 (1.91). $\nu_{\text{max}}^{\text{NaJol}}$ 3620, 3500-3300, 1775, 1712, 1665, 1610 cm^{-1} . $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 1787, 1705 cm^{-1} ($B=5.56 \times 10^4 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{liter} \cdot \text{cm}^{-1}$). $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_5$ 計算値 C, 68.94; H, 8.10 実験値 C, 69.15; H, 8.36. Carbon 酸混合物は酢酸エチル 25 ml と共に加熱し難溶物を別す。易溶物はジェリー状に固まり, m. p. 143-165° (一部 180°) を示すが 50% エタノールから再結を繰り返しても融点は変らなかった。 $\nu_{\text{max}}^{\text{NaJol}}$ 3600-3300, 1712, 1700, 1645, 1600 cm^{-1} . そのメタノール溶液を diazomethane で処理すれば m. p. 216-7° を示し上記 γ -lactone (XVI a) と同一の赤外線吸収を示す。難溶物は 50% エタノールから再結すれば収量 250mg. m. p. 193° (分解) を示す。 $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 260m μ (log ϵ 4.16), 347 (2.02). $\nu_{\text{max}}^{\text{NaJol}}$ 3650, 3300, 1710, 1700, 1625 cm^{-1} . $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_6$ 計算値 C, 65.55; H, 8.25 実験値 C, 65.42; H, 8.43. 易溶物と同様に diazomethane

処理すると γ -lactone を得るが結晶化しなかった。

$\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 1790, 1710, 1610 cm^{-1} .

α , β -不飽和 keto- γ -lactone (XVI a) のアセチル化:

物質 320 mg をピリジン 1.5 ml にとかしこれに無水酢酸 1.5 ml を加えて室温に 24 時間放置す。反応物を常法に従って処理すれば結晶 250 mg, m. p. 158° を得る。酢酸エチル-*n*-hexane から再結。m. p. 161-2°. 赤外線吸収は (XVI b) と全く同一である。

α , β -不飽和 keto- γ -lactone (XVI a) のクロム酸々化:

物質 480 mg を氷酢酸 4 ml にとかし氷冷下に 10% クロム酸-酢酸 (80%) 溶液 2 ml を加え一夜室温に放置す。メタノールを加えて過剰のクロム酸を分解後酢酸臭のなくなるまで水を加えて減圧濃縮を繰り返せば黄色の結晶 (XVII a) 300 mg, m. p. 202-4° を得る。酢酸エチルから再結。m. p. 218-20°. $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 233 m μ (log ϵ 4.0), 315-320 (2.6), 390 (2.6). $\nu_{\text{max}}^{\text{NaJol}}$ 3650, 3500, 3100, 1780, 1745 (肩), 1710-5, 1600 cm^{-1} . $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 1783, 1745 (肩), 1703 cm^{-1} ($B=9.86 \times 10^4 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{liter} \cdot \text{cm}^{-2}$). $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_6$ 計算値 C, 66.28; H, 7.23 実験値 C, 66.54; H, 7.22.

XVII a の濃塩酸処理:

物質 200 mg を濃塩酸 2 ml にとかし氷室に二日放置すれば黄色結晶 100 mg を析出する。酢酸エチルから再結。m. p. 204° (分解). Beilstein 反応陽性, $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 234m μ (log ϵ 4.0). $\nu_{\text{max}}^{\text{NaJol}}$ 3100, 1780, 1745 (肩), 1705, 1600 cm^{-1} . $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{Cl}_2$ 計算値 C, 60.15; H, 6.02 実験値 C, 60.24; H, 6.59. 上記結晶を分離した後、塩酸溶液を氷水中に注げば淡黄色の沈澱 70 mg, m. p. 135-40° (分解) を得る。酢酸エチル-エーテル混液から再結。m. p. 163° (分解). Beilstein 反応陽性. $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 224m μ (log ϵ 3.9), 283 (4.0). $\nu_{\text{max}}^{\text{NaJol}}$ 3080, 1790, 1740 (肩), 1705, 1695, 1560 cm^{-1} . $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{Cl}$ 計算値 C, 66.20; H, 6.34 実験値 C, 66.19; H, 6.45.

Acetoxy- α , β -不飽和 keto- γ -lactone (XVII b) のオゾン酸化:

物質 500 mg を精製四塩化炭素 25 ml に溶解し氷-食塩で冷却しながらオゾン気流を吹き込む。オゾン吸収するに従い 258m μ における吸光度は急速に消失し粘性油状物が器壁に析出してくる。1 時間後反応を止め室温で窒素気流を通じながら減圧乾固すれば粘性油状物を得る。これにエーテル 10 ml 及び氷酢酸 10 ml を加え氷冷下に亜鉛末を少量ずつ加えて ozonide を分解する。亜鉛をかけた母液は水を加えて減圧濃縮を繰り返して出来るだけ酢酸を除いてから飽和重ソウ

水を加えて酢酸亜鉛を沈澱せしめる。沈澱を濾し汚液をエーテル連続抽出すれば油状物 310mg を得る。これを冷所に放置すれば結晶 (XX a) を析出する。エーテルから再結。m. p. 65°. $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ 287m μ ($\log \epsilon$ 1.3).

$\nu_{\max}^{\text{NaOH}}$ 3650, 1755, 1705cm⁻¹. $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ 3650, 1790, 1715cm⁻¹. C₁₃H₁₈O₅ 計算値 C, 65.53; H, 7.61 実験値 C, 65.72; H, 7.69. この物質 (XX a) は semicarbazide hydrochloride-pyridine 溶液²¹⁾と加熱しても semicarbazone を析出しないが、2,4-dinitrophenylhydrazine-H₃PO₄-エタノール溶液²²⁾と共に 10 分間加熱すれば anhydro-2,4-dinitrophenylhydrazone を析出する。m. p. 193°. $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 365 m μ (ϵ 18,000); $\lambda_{\max}^{\text{NeOH}}$ 430m μ (ϵ 14,700). $\nu_{\max}^{\text{NaOH}}$ 3350, 3100, 1790, 1620, 1595, 1560, 1520-10cm⁻¹. C₁₉H₂₀N₄O₈ C, 56.99; H, 5.04 実験値 C, 57.07; H, 5.11.

中性物を抽出した残液は塩酸性となし食塩飽和後エーテル連続抽出すれば油状の acetoxycarbon 酸 (XIX a) 250mg を得る。 $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ 3200-2900, 1740, 1720cm⁻¹. この酸性物は塩化水素 (2%) を含有したエタノールと 2 時間逆流加熱すれば acetoxycarbon 酸 (XIX b) を得る。b. p. 100-115° (4mm Hg). $[\alpha]_D^{25}$ -5.4°. この赤外線吸収スペクトルは合成した diethyl α, α -dimethyl β -acetoxycarbon 酸と一致した。更に ester (XIX b) 200mg をメタノール 10 ml にとかし N/20-苛性ソーダ 50 ml を加え 2 時間逆流加熱後 N/20-塩酸で逆滴定すれば 2.95mol のアルカリを消費した事が判る。中和液は減圧濃縮後 2N-塩酸で強酸性となし食塩飽和後エーテル連続抽出すれば少量の結晶の混在した油状物を得る。陶土板上で結晶を分離して酢酸エチル-*n*-hexane 混液で再結する。収量 20 mg. m. p. 165-166.5°. $\nu_{\max}^{\text{NaOH}}$ 3200-2500, 1700, 1650cm⁻¹. C₇H₁₀O₄ 計算値 C, 53.16; H, 6.37; Mol. Wt., 158. 実験値 C, 52.90; H, 6.51; Mol. Wt., 152 (中和法)。これは合成した *trans*- α, α -dimethyl glutaric acid (m. p. 168-169.5°) と混融しても融点降下を示さず且つ両者の赤外線吸収スペクトルは完全に一致した。

Diethyl α, α -dimethyl β -acetoxycarbon 酸及び *trans*- α, α -dimethyl glutaric acid の合成:

Diethyl α, α -dimethyl β -oxo-glutarate¹⁰⁾, b. p. 120-130° (5mm Hg), 1g を 20ml のエタノールにとかし 100mg の NaBH₄ を加えて一夜室温で反応せしめた後酢酸を加えて分解し減圧乾固す。内容はエーテルに溶し水、重ソウ水、2N-塩酸水の順に洗浄し乾燥後エーテルを留去すれば diethyl α, α -dimethyl β -hydroxy glutarate 800mg を得る。 $\nu_{\max}^{\text{film}}$ 3500, 1730cm⁻¹.

ついでこれをピリジン-無水酢酸でアセチル化すれば diethyl α, α -dimethyl β -acetoxycarbon 酸 b. p. 110-113° (4mm Hg) を得る。 $\nu_{\max}^{\text{film}}$ 1740cm⁻¹. この acetoxycarbon 酸は苛性ソーダと加熱すれば *trans*- α, α -dimethyl glutaric acid m. p. 168-169.5° を得る。

Monoxy-keto- γ -lactone (XX a) のアルカリによる異性化:

物質 100mg に N/10-メタノール苛性ソーダ 10 ml を加え 1 時間逆流加熱後 N/20-塩酸で滴定すれば 1.02 mol のアルカリが消費された事が判った。中和液は減圧濃縮後 2N-塩酸で強酸性としてエーテル連続抽出すれば 80 mg の粗結晶 (XX b) を得る。エーテルから再結。m. p. 126-7°. $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ 277m μ ($\log \epsilon$ 1.5)

$\nu_{\max}^{\text{NaOH}}$ 3400, 1790, 1690cm⁻¹. $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ 3650, 1790, 1715cm⁻¹. C₁₃H₁₈O₄ 計算値 C, 65.53; H, 7.61 実験値 C, 65.82; H, 7.72. Semicarbazidehydrochloride-pyridine 溶液と加熱すれば、直ちに semicarbazone m. p. 241° を析出する。 $\nu_{\max}^{\text{NaOH}}$ 3650, 3600, 3250-3100, 1765, 1700-1690, 1670 (肩), 1660 (肩), 1630 (肩), 1590-80cm⁻¹. C₁₄H₂₀N₄O₈ 計算値 C, 56.93; H, 7.17 実験値 C, 56.98; H, 7.40. 更に XX と同様にして anhydro 2,4-dinitrophenylhydrazone m. p. 195° を得る。XX から得られる hydrazone と混融すると融点降下を示さず赤外線吸収スペクトルは完全に一致する。

XX b の脱水による XXIII の生成:

物質 1g, 無水硫酸銅 30g 及び無水 benzene 100 ml の混合物を約 10 時間逆流加熱す。無水硫酸銅をろし溶媒を留去すれば粗結晶 (m. p. 87-9°) 900mg を得る。エーテルから再結。m. p. 100°. $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ 282m μ ($\log \epsilon$ 1.4). $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ 3060, 1790, 1705, 1660, 875cm⁻¹. C₁₃H₁₆O₃ 計算値 C, 70.89; H, 7.32 実験値 C, 70.92; H, 7.25. 2,4-Dinitrophenyl hydrazone m. p. 195°. XX a 及び XX b から得られる anhydro 2,4-dinitrophenylhydrazone と混融および赤外線吸収スペクトルの結果一致した。Semicarbazone m. p. 247-8° C₁₄H₁₉O₃N₃ 計算値 C, 60.63; H, 6.91 実験値 C, 60.96; H, 7.01.

XX a の脱水, アルカリ処理による XXIII の生成:

XX b と同様にして XX a を脱水すれば油状物を得る。少量の benzene にとかし alumina を用いて溶出クロマトグラフを行う。Benzene (20)-酢酸エチル (1) 混液溶出部から anhydro 化合物を得たが結晶化しなかった。 $\nu_{\max}^{\text{film}}$ 3100, 1800, 1720, 1660cm⁻¹. この油状物を XX a の異性化と同じ条件で処理すれば m. p.

70-75°の結晶を得る。エーテルから再結 m. p. 98-9°。XX b より得られる アンヒドロ化合物 (XXIII) と混融および赤外線吸収スペクトルの結果と一致した。

XIII の水添:

物質 650mg をエタノール 20ml にとかし酸化白金 (Adams, 稀硫酸処理) 100 mg の存在下に水添すれば約 1mol の水素を吸収する。常法に従って処理すれば油状物を得るがエーテルを少量加えれば結晶 (XIV) を生ずる。エーテルから再結 m. p. 49°. $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ 280 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 1.6). $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ 1775, 1715 cm^{-1} . $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$ 計算値 C, 70.24; H, 8.16 実験値 C, 70.32; H, 7.95. 2,4-Dinitrophenylhydrazon m. p. 202°. $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ 360 $m\mu$ (ϵ 17,000), $\lambda_{\max}^{\text{NaOH}}$ 440 $m\mu$ (ϵ 22,000). $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ 3350, 3100, 1785, 1620, 1595, 1540, 1510 cm^{-1} . $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_6$ 計算値 C, 56.71; H, 5.51; N, 13.92 実験値 C, 56.73, H, 5.32; N, 13.89.

XXIII のオゾン酸化:

物質 200 mg を無水四塩化炭素 20 ml にとかし氷冷しながらオゾン化する。約 1 時間で臭素付加反応は陰性となる。水 20ml を加え水蒸気蒸溜して溜出液 50 ml を集め N/20-苛性ソーダで滴定すれば 8.32ml を要した。次いでこれを常法に従い p-bromophenacyl ester (80mg) に導く。これは合成した p-bromophenacyl formate と混融するも融点降下を示さなかった。

XX b の次亜臭素酸ソーダ酸化:

物質 200 mg を 2N-苛性ソーダ 10 ml に溶解し氷冷下に次亜臭素酸ソーダ溶液 (1g の臭素を 2N-苛性ソーダに加えて作ったもの) を除々に加える。溶液は漸次白濁し bromoform が下層に分離してくる添加後室温に一夜放置す。反応液はエーテルと振とうして bromoform を除き水層は重亜硫酸ソーダで還元する。次いで濃塩酸を加えて酸性とし食塩を加えて行くと dicarbon 酸 (XXI) 140mg が析出する。酢酸エチルから再結 m. p. 195° (分解). $\nu_{\max}^{\text{NaOH}}$ 3400, 3200-2400, 1710 cm^{-1} . $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$ 計算値 C, 55.49; H, 7.49 実験値 C, 55.73; H, 7.10. この dicarbon 酸 (XXI) は融点で発泡して lactone 酸 (XXII) m. p. 192° (分解) を生ずる。 $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ 3500, 3100-2800, 1790, 1700 cm^{-1} . $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$ 計算値 C, 59.99; H, 6.71. 実験値 C, 59.82; H, 6.70. Dicarbon 酸を溜した溜液をエーテル連続抽出すれば結晶 20mg を得る。m. p. 182° (分解)。この結晶の赤外線吸収スペクトルは上記の lactone 酸 (XXII) と全く一致する。Lactone 酸 (XXII) の脱水:

物質 650mg を窒素気流中で約 190° に加温すれば

盛んに発泡して水を生ずる。発泡が止んでから放冷すれば結晶 (XXV+XXVI) 430 mg が析出する。酢酸エチルから再結 m. p. 170-1°. $\nu_{\max}^{\text{NaOH}}$ 3200-2600, 1780, 1710, 890, 835 cm^{-1} . $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ 計算値 C, 64.85; H, 6.35. 実験値 C, 64.59; H, 6.29. この結晶 100mg を氷酢酸 5ml にとかし濃硫酸 5 滴を加え 2 時間逆流加熱すれば m. p. 165° の結晶を得るがこの赤外線吸収は原物質と同じであった。

不飽和 lactone 酸 (XXV+XXVI) の水素添加:

物質 70 mg を氷酢酸 10 ml にとかし予め還元した酸化白金を用いて水素添加す。常法に従って処理すれば粗結晶 m. p. 100-9°, 40 mg を得る。エーテルから再結をくり返しても融点巾の狭い結晶は得られなかった。m. p. 111-122° $\nu_{\max}^{\text{NaOH}}$ 3200-2750, 1795, 1710 cm^{-1} . $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$ 計算値 C, 64.27; H, 7.19 実験値 C, 64.48; H, 7.01.

不飽和 lactone 酸 (XXV+XXVI) のオゾン酸化:

物質 900 mg を氷酢酸 30 ml にとかし 20° で臭素付加試験が陰性となるまで (約 2 時間) オゾン気流を通ずる。反応終了後亜鉛末 500 mg を氷冷下かきまぜながら少量ずつ加えヨードカリ澱粉紙が青変しなくなるまで放置する。亜鉛末を溜し新液を減圧乾固する。溜出液からは formaldehyde 2,4-dinitrophenylhydrazon m. p. 163° を 100 mg 得る。これは合成品と混融しても融点降下を示さない。減圧乾固して得られる油状物は飽和重ソウ水を加えて、酢酸亜鉛を沈澱せしめ分離後 2N-塩酸で酸性とし食塩を飽和後エーテル連続抽出すれば結晶 (XXVII) 100 mg と油状物 (XXVIII) 800 mg を得る。結晶は酢酸エチルから再結すれば m. p. 224° を示す。 $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 295 $m\mu$ (ϵ 18) $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6$ 計算値 C, 58.92; H, 5.40 実験値 C, 59.16; H, 5.64.

酸性油状物 (XXVIII) のアルカリ処理:

油状物 800 mg を 2N-苛性ソーダ 20 ml にとかし室温に 5 時間放置する。反応液は漸次濃色化し 230 $m\mu$ は表われる吸収はほぼ最高値を示す。2N-塩酸で酸性としエーテル連続抽出すれば、褐色の油状物 (XXIX a) を得る。 $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 230 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 3.6)。この油状物 500 mg を 20 ml のエタノールにとかし濃硫酸 5 滴を加え 3 時間逆流加熱す。反応液は減圧濃縮し内容を酢酸エチルに溶し飽和重ソウ水、飽和食塩水の順に洗浄し乾燥後溶媒を留去すれば淡褐色の油状物 320 mg を得る。これを蒸溜すれば diethyl ester (XXIX b) 200 mg を得る。b. p. 160-170° (6mm Hg). $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 230 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 3.8), 2,4-dinitrophenylhydrazon m. p. 146° $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_8$ 計算値 C, 54.54; H, 5.67 実験値 C, 54.45; H, 5.74.

XXIX a の次亜臭素酸ソーダ酸化:

物質 300 mg を常法に従って次亜臭素酸ソーダで酸化すると bromoform と結晶 (XXX) 20 mg を得る。酢酸エチルから再結. m. p. 218-9° (分解). $\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 218 μ ($\log \epsilon$ 3.6). $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3200-2500, 1720, 1690, 1650 cm^{-1} . $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8$. 計算値 C, 52.63; H, 5.30 実験値 C, 52.73; H, 5.29.

XXIX a の脱水素による XXXI の生成:

a) 物質 324 mg (1.37 millimol) を 5 ml の氷酢酸にとかしこれに 1.6 ml の臭素-氷酢溶液(臭素 0.2g, 1.25 millimol 含有)を加え 1 時間室温に放置す。ついで臭化水素が出なくなるまで(約 5 時間)逆流加熱す反応液は減圧乾固し得られる暗褐色油状物を水 10 ml と共に煮沸し活性炭を加えて脱色する。脱色した水溶液はエーテル連続抽出すれば淡褐色油状物を得る。これを 4N-塩酸と加熱してとかし氷室に放置すれば結晶 (XXXI) を析出する。4N-塩酸から再結. m. p. 198-9°. これは合成した 5-acetyl 2-carboxy-phenyl acetic acid m. p. 200-201° と混融試験および赤外線吸収スペクトルでよく一致する。 $\nu_{\text{max}}^{\text{NaCl}}$ 3200-2600, 1725, 1700, 1665, 1570, 1500 cm^{-1} .

b) 物質 160mg (0.72 millimol) を無水四塩化炭素 20 ml にとかし 98% N-bromosuccinimide 150 mg (1.4 millimol) と乾燥炭酸バリウム 300mg を加え防湿下に 2 時間逆流加熱す。冷却後不溶物を濾し母液を減圧乾固する。内容は氷酢酸 20 ml にとかし無水酢酸ソーダ 2g を加えて 5 時間逆流加熱す。反応液は減圧濃縮し得られる濃縮物を水に注ぐ。水溶液をエーテル抽出しエーテル溶液は飽和重ソウ水で洗浄し乾燥後溶媒を留去すれば淡褐色油状物 80mg を得る。 $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 226 μ ($\log \epsilon$ 3.3), 250 (3.5), 280 (3.0)。この油状物は N/5-メタノール苛性ソーダ 10 ml と共に 90 分逆流加熱す。反応液は酸性とし減圧濃縮しエーテル連続抽出すれば微量の結晶を混在する淡褐色油状物を得る。これを 4N-塩酸と加熱してとかし氷室に放置すれば、褐色の結晶塊を析出する。結晶塊は 4N-塩酸から再結すれば m. p. 198-9° (分解) の XXXI を 20 mg 得る。

6-Acetyl indene (XXXII) の合成:

5-Acetyl indane¹⁷⁾ 17g (0.11 mol) を無水四塩化炭素 170 ml にとかしこれに N-bromosuccinimide 19.6g (0.11 mol) を加え 40 分逆流加熱す。析出した succinimide を濾し溶媒を留去すれば油状の 1-bromo 5-acetyl indane 21g を得る。ついで 1-bromo 5-acetyl indane 20g (0.0835 mol) を木精 100 ml にとかしこれに氷冷下 triethanolamine 12.5g (0.0835 mol) を加え一夜室温に放置する。沈澱した

triethanolamine-hydrobromide を濾し、母液を減圧乾固する。内容をエーテル 150 ml に溶し 5%-塩酸、水の順に洗浄し塩化石灰で乾燥し溶媒を留去する。残留油状物を減圧蒸留すれば 5-acetyl indene (XXX II) 10.3g を得る。b. p. 143-145° (3mm Hg). 2,4-Dinitrophenylhydrazone m. p. 265-270° (分解). $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ 計算値 C, 60.35; H, 4.17; N, 16.56 実験値 C, 60.20; H, 4.77; N, 16.61.

5-Acetyl 2-carboxy phenylacetic acid (XXXI) の合成:

重クロム酸カリ 12.4 g を水 250 ml にとかしこれに濃硫酸 35 ml を加えて作った温クロム酸混液 (65°) にかきまぜながら当量の 6-acetyl indene (XXXII) 5g を加える。加熱かきまぜを 1 時間続けると酸化剤は完全に消費されるので反応液を氷冷しエーテルで抽出する。エーテル溶液は重ソウ水で振って酸性物を分離し重ソウ溶液を濃塩酸で酸性としエーテル連続抽出すれば結晶を得る。メタノールから再結すれば 5-acetyl 2-carboxy phenyl acetic acid (XXXI) m. p. 200-201° を 3.15g 得る。 $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_8$ 計算値 C, 59.46; H, 4.54; Mol. Wt. 222.2 実験値 C, 59.24; H, 4.59; Mol. Wt. (中和法) 221.9, 222.1; Dimethyl ester m. p. 95-96°. $\nu_{\text{max}}^{\text{NaCl}}$ 1737, 1713, 1693 cm^{-1} . $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_8$ 計算値 C, 62.39; H, 5.64 実験値 C, 62.57; H, 5.71. Dimethyl ester-semicarbazone m. p. 195-7° $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_8$ 計算値 C, 54.72; H, 5.58 実験値 C, 54.52; H, 5.53. Anhydride m. p. 194-7°, $\nu_{\text{max}}^{\text{NaCl}}$ 1789, 1738, 1688 cm^{-1} . $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4$ 計算値 C, 64.70; H, 3.95 実験値 C, 64.18; H, 4.07.

XXXI の次亜臭素酸ソーダ酸化:

物質 100 mg を常法に従って次亜臭素酸ソーダで酸化すると bromoform および結晶 95 mg を得る。50% メタノールから再結. m. p. 275-278° (分解). $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3200-2400, 1710-1690, 1570, 1500 cm^{-1} . これは合成した 2,5-dicarboxy phenylacetic acid (XXXIII) と赤外線吸収スペクトルを比較した結果一致した。

2,5-Dicarboxyphenyl acetic acid (XXXIII) の合成:

2,5-Dimethylacetophenone を Willgerdt 氏反応により 2,5-dimethyl phenylacetamide m. p. 153-4° として 4N-塩酸で加水分解すれば 2,5-dimethyl phenylacetic acid¹⁸⁾ m. p. 127-8° を得る。2,5-Dimethyl phenylacetic acid 680mg (4.15 mol) を 2N-苛性ソーダ 30 ml にとかしこれに過マンガン酸カリ 2.61g (6 酸素当量) を 2N-苛性ソーダ 30 ml にとかした溶液を加え室温で 2 時間沸騰湯浴上で 1 時間かきまぜる。酸化剤が消費された後二酸化マンガン

汙し熱水でよく洗浄する。汙液並びに洗液はまとめて約 10 ml になるまで濃縮し濃硫酸で酸性にすれば結晶 850mg を得る。これは殆んど純粋な 2,5-dicarboxyphenyl acetic acid (XXXII) であるが再結晶では純粋にする事が出来ないで diazomethane でエステル化し 50% メタノールから再結すれば純粋な trimethyl 2,5-dicarboxyphenylacetate m. p. 84-5° を得る。C₁₃H₁₄O₆ 計算値 C, 58.64; H, 5.30 実験値 C, 58.86; H, 5.32。このエステルをメタノール苛性ソーダで加水分解し 50% メタノールから再結すれば 2,5-dicarboxyphenylacetic acid (XXXII) の純晶を得る。m. p. 275-280° (分解)。C₁₀H₈O₆ C, 53.58; H, 3.60; Mol. Wt., 224.2 実験値 C, 53.38; H, 3.58; Mol. Wt. (中和法), 223.7, 223.4。

XXIV の Barbier-Wieland 分解:

物質 560 mg を無水エーテル 15 ml にとかしこれを氷冷しながら CH₃MgI エーテル溶液 4ml (CH₃MgI 58.8mg, 1.4 当量を溶存) を振とうしつつ滴加する反応液は室温に 2 時間放置した後 30 分逆流加熱す。次いで水 10 ml および 2N-塩酸 5 ml を加えて分解しエーテルで抽出しエーテルを留去すれば油状物 540 mg を得る。ν_{max}^{CHCl₃} 3600-3300, 1780, 1715cm⁻¹(肩)。これを氷酢酸 5 ml にとかし 30 分逆流加熱した後加熱下に 2% クロム酸-酢酸 (80%) 溶液を 0.5 ml ずつ加えて 10 分後も酸化剤の過剰が残る様にする (約 160 mg の酸化剤が消費された)。反応液は減圧乾固し内容を酢酸エチルに収容し酸性物を除けば 240mg の中性油状物 (XXXIII) が得られる。ν_{max}^{CHCl₃} 1780, 1715cm⁻¹。2,4-Dinitrophenylhydrazine-H₃PO₄ エタノール溶液と加熱すれば粗 hydrazone を得る。これを繰返しエタノールから再結すれば m. p. 258-9° を示す。λ_{max}^{MeOH} 358mμ (ε 23,000)。λ_{max}^{NaOH} 440mμ (ε 25,000, 安定)。ν_{max}^{KBr} 3350, 3100, 1790, 1620, 1595, 1540, 1520, 1500cm⁻¹。C₁₇H₁₈O₈N₄ 計算値 C, 54.54; H, 4.85 実験値 C, 54.20; H, 4.99。

本研究の元素分析をお願いした京都大学 三井教授に厚くお礼申し上げます。又試料採取の労をとられた山形大学 森邦彦助教授にも厚くお礼申し上げます。

文 献

- 宮島, 武居: 農化, 10, 1093(1934); 12, 497(1936)
- 廻: 薬誌, 79, 1060 (1959)
- 竹本, 西本, 廻, 片山: 薬誌, 75, 1441 (1955); 78, 110 (1958)
- Tallent, W.H., Riethof, M.L., Horning, E. C.: *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 4548 (1957)
- 廻: 薬誌, 79, 1052 (1959); 79, 1057 (1959)
- 中島, 岩佐: 防虫科学, 13, 11 (1949)
- 中島, 宮島: 同誌, 15, 28 (1950); 中島, 宮島, 須賀, 岩佐: 同誌, 15, 30 (1950)
- 中島, 岩佐: 同誌, 16, 28 (1951); 16, 32(1951)
- 岩佐, 熊沢, 中島: *Chem. & Ind.* 1961, 511; *Agr. Biol. Chem.*, 25, 782-801 (1961)
- Keenan, C.W., Giesemann, B.W., Smith, H. A.: *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 229 (1954)
- Bladon, P., Henbest, H.B., Wood, G.W.: *Chem. & Ind.*, 1951, 866
- 岩佐, 熊沢, 中島: 第二回天然有機化合物討論会講演要旨集, 143-154 (1958)
- 岩佐, 熊沢, 中島: 第四回天然有機化合物討論会講演要旨集, 130-133 (1960)
- Zimmermann: *Z. Physiol. Chem.* 233, 257 (1935); 245, 47 (1936).
- Hirschmann, R., Snody, C.S., Hiskey, C.F., Wendler, N.L.: *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 4013 (1954)
- Perkin, W.H., Smith, A.E.: *J. Chem. Soc.*, 83, 8 (1903)
- Borsche, W., Pommer, M.: *Ber.* 54, 107(1921)
- Guerbet, M.: *C. R.*, 125, 36 (1897)
- Jones, R. N., Ramsey, D. A., Keier, D. S., Dobriner, K.: *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 80 (1952)
- Shriner, R.L., Fuson, R.C.: "*The systematic identification of organic compounds.*" 3rd. ed., 1948, p.121.
- Fieser, L.F.: "*Experiments in organic chemistry*" p.85
- Johnson, G.D.: *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 5888 (1951).
- 柿沢, 高橋, 平田, 黒野: 第四回天然有機化合物討論会講演要旨集, 124 (1960)
- Kakisawa, H.: *Tetrahedron Letters* No.2, 59 1961; 柿沢: 口化, 82, 1036, 1216.

Résumé

Grayanotoxin-II (G-II), C₂₀H₃₂O₆, one of the toxic substances obtained from the leaves of *Leucothoe grayana* Max. (*Ericaceae*), has a tetracyclic ring structure (I) having one terminal methylene bond and five hydroxyl groups.

Dihydro G-II (III a), C₂₀H₃₄O₆, was oxidised with lead tetracetate to afford a keto γ-lactol

(VII), $C_{20}H_{32}O_6$, which was further converted to a diketo γ -lactone (Xa), $C_{20}H_{28}O_6$, by chromic acid oxidation.

The diketo compound (Xa) was dehydrogenated by selenium dioxide to an ene-1,4-dione (XIa), $C_{20}H_{26}O_6$. These results indicated the existence of the partial structure 1 in G-II.

By alkaline treatment a ketone (IIa), $C_{19}H_{30}O_6$, obtained by ozonolysis of G-II, gave an α, β -unsaturated ketone (XII), $C_{19}H_{28}O_6$. On oxidation with chromic acid-pyridine complex, the conjugated ketone (XII) afforded an ene-1,4-dione (XIII), $C_{19}H_{26}O_6$. It followed that G-II had the partial formula 2 (p 25).

The evidence in support of the presence of the partial formula 3 in G-II was obtained by the following reactions. The lead tetracetate oxidation of G-II gave a β, γ -unsaturated keto γ -lactol (XIV), $C_{20}H_{30}O_6$. When the lactol (XIV) was acetylated with acetic anhydride-pyridine and then oxidised with chromic acid, it gave an acetoxy- α, β -unsaturated keto γ -lactone (XVI b), $C_{22}H_{30}O_6$. On alkaline hydrolysis and subsequent chromic acid oxidation, the compound (XVI b) afforded a dihydroxy ene-1,4-dione (XVII a), $C_{20}H_{28}O_6$.

The acetoxy γ -lactone (XVI b) was cleaved with ozone into two parts, an acetoxy acid (XIX a) and a keto γ -lactone (XX a), $C_{13}H_{18}O_6$, mp. 65° . The infrared spectrum of the diethyl ester of the former compound proved to be identical with that of diethyl α, α -dimethyl β -acetoxyglutarate (XIX b), $C_{13}H_{22}O_6$. The formation of this acid confirmed that G-II had a dimethyl cyclopentane ring.

On the other hand, the keto γ -lactone (XXa)

was converted with alkali to an epimeric keto γ -lactone (XX b), mp. 127° . The sodium hypobromite oxidation of XX b gave bromoform, a dihydroxy dicarboxylic acid (XXI), $C_{12}H_{18}O_6$, and its γ -lactonic acid (XXII), $C_{12}H_{16}O_6$. The lactonic acid (XXII) was dehydrated by heating to a mixture of XXV and XXVI, $C_{12}H_{14}O_6$, which was followed by ozonolysis to formaldehyde, a lactonic acid containing a cyclopentanone (XXVII), $C_{11}H_{12}O_6$, and an oily product (XXVIII). With alkaline treatment the oil was converted to a dicarboxylic acid containing an α, β -unsaturated methyl ketone (XXIX a), $C_{11}H_{14}O_6$. These reactions confirmed the presence of a methyl ketone and the partial structure 5 in XXa.

On treating with bromine in glacial acetic acid the dicarboxylic acid (XXIX a) gave 5-acetyl 2-carboxyphenyl acetic acid (XXXI), $C_{11}H_{10}O_6$, which was oxidised with sodium hypobromite to give bromoform and 2,5-dicarboxyphenylacetic acid (XXXIII), $C_{10}H_8O_6$. These two aromatic acids were identified with the synthetic preparation. The fact that these acids were obtained, coupled with the formation of a cyclohexanone γ -lactone (XXXIV), indicated that the keto γ -lactone was as shown in XXa.

The formation of α, α -dimethyl β -acetoxyglutaric acid (XIX a) and the keto γ -lactone (XXa) from the acetoxy α, β -unsaturated keto γ -lactone (XVI b) and the presence of the partial formula 3 in G-II have established that G-II has the structure of I. Moreover, other toxic substances, namely, Grayanotoxin-I and -III can be easily deduced from the structure of G-II as shown in Figure 4.

Reaction of DEP with Phenylmercuric Acetate. Chemical Studies on Organophosphorus Insecticides. XVIII. Ichirō Muta, Shinkō Gotō and Rokurō Satō. (Agricultural Chemicals Inspection Station.. Ministry of Agriculture and Forestry, Kodairamati, Tokyo) Received April 30, 1962. *Botyu-Kagaku*, 27, 38, 1962. (with English résumé, 42)

6. DEP と Phenylmercuric Acetate との反応について 有機燐殺虫剤の化学的研究 第18報 牟田一郎*・後藤真康・佐藤六郎 (農林省 農薬検査所) 37.4.30 受理

有機水銀化合物は珪石粉剤中において DEP の分解を促進したが分解率と有機水銀化合物の添加モル比との間には明らかな関係はみられなかった。タルクやクレイ粉剤中においては DEP は保存

* 府原農薬株式会社