

レゼルピン類の立体配座

山 崎 二 葉

1. 緒 論

1.2 前がき レゼルピン (I) (図2-1) は *Rawwalfia* 系アルカロイドの一種であって、1952年に発見¹⁾されたが重要な鎮静剤、血圧降下剤として忽ち知られるに至った。その構造については多くの化学者が興味をもって手がけ、この化合物の研究は短時日の間に驚異的な発展をとげた。発見後わずか三年ほどで、主として *schlittler*²⁾らによって *epiallo* 系ヨヒンビンに属する平面構造が決定され、つづいて *Diassi*ら³⁾によって絶対配置も確定された。またこれと関係の深い種々のインドール系アルカロイドと共に、その多数の反応や誘導体についても殆んどが解明された。さらに *Woodward*⁴⁾によって全合成が完成されるに及んでこの物質の化学的な研究はほとんど完成した。

しかしながらこの化合物はキノリジジン環を有し、D/E環はシス結合となっている上、C₁₉とC₁₈に置換基が互にシスに存在しているため、C、DおよびE環は熱力学的に不安定な系となっている。したがってキノリジジン環やE環の反転等によっていくつかの立体配座が考えられる。またIの置換基が変化した誘導体や、一部の立体配置の逆転した立体異性体にはいろいろな立体配座の変化が予想される。これらははなはだ興味深い事柄であるが、レゼルピン類の立体配座についてはほとんど研究されていない⁵⁾。

1.2 キノリジジン環の立体配座 窒素原子の原子価は lone pair を含めると、炭素原子と同様に正四面体をなすから、キノリジジンの立体配座はデカリンのそれと全く同様に考えることが出来る。図1-1のキノリジジンは、橋頭炭素に結合する水素と、窒素の lone pair とがトランスの関係にあり、また A、B 両環に対してどちらも axial になっている。また橋頭炭素と窒素原子につながる結合 a₁、b₁、a₃、b₃ はそれぞれ他方の環に対して equatorial になっている。これはトランスデカリンと全く同じ立体配座である。

しかしながら、窒素原子の正四面体構造は、1つの頂点が lone pair であるため容易に反転が

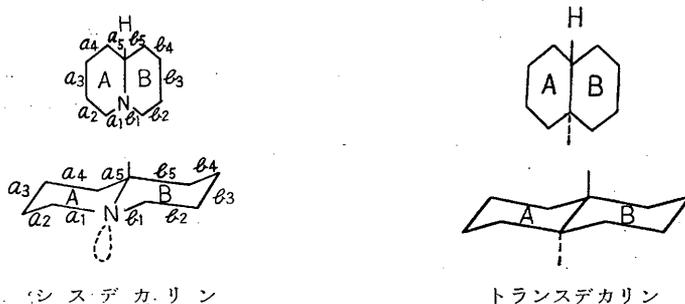


図 1-1

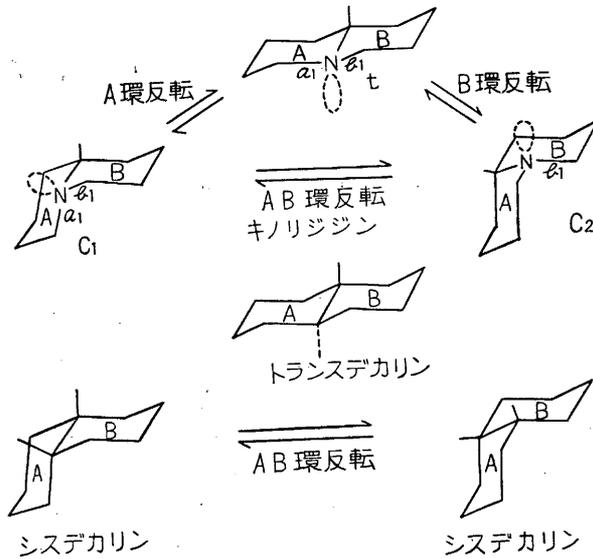


図 1-2

表 1-1 キノリジジン環の立体配座

	N-lone pair		橋頭 H		a ₁	b ₁	a ₅	b ₅
	A	B	A	B	B	A	B	A
t	a	a	a	a	e	e	e	e
C ₁	a	e	e	a	a	e	e	a
C ₂	e	a	a	e	e	a	a	e

A, B はそれぞれA環に対して, B環に対しての意
e は equatorial, a は axial を示す

おこる。そこでトランスキノリジジンの窒素を反転させてその lone pair と a₁ とを交換し, A環を反転させると図1-2, C₁ の立体配座になる。また同様にしてB環だけを反転させると C₂ となる。これらはシスデカリンに相当する立体配座ということが出来る。したがってキノリジジンとデカリンとの重要な立体化学的相違は, 前者においてはシストランス異性が立体配置を変えることなく可能であるが, デカリンにはそれが出来ない点である。なお A, B 両環の反転によって C₁-C₂ 間の平衡が可能であることは, シスデカリンと全く同様である。

各立体配座において窒素の lone pair や各結合の性質等は表1-1の通りである。

ところが図1-2 から明白であるように, C₁ のA環を反転させ, 窒素の lone pair と a₁ 結合を交換して t に戻すことは出来るが, 窒素の lone pair と b₁ 結合とを交換することは不可能である。同様に C₂ において, B環を反転させて t₁ にかえすことは出来るが, A環のみを反転させることは出来ない。したがってトランスキノリジジン環は A, B いずれの環も反転可能であるが, シスキノリジジン環においては, 橋頭炭素に結合する結合が他の環に対して axial となっている方の環だけを反転させることは不可能である。

1・3 つぎにキノリジジンの 2,3 位にもう1つのシクロヘキサン環が結合した系, 2,3 シクロヘキサノキノリジジンについて立体配座を考えてみる。

1.3.1 キノリジジン環に対してシスに結合した場合

これにはさらに、橋頭水素に対し *anti* と *syn* の2種がある。B, C 環はシスデカリン形となっていて反転が可能であるから、キノリジジン環に関しては、A, B 環いずれも反転が可能で、前項にのべたようにおのおの *t*, *c*₁, *c*₂ の3つの立体配座がある (図1-3)。

1.3.2 キノリジジン環に対してトランスに結合した場合

シスの場合と同様に *anti* と *syn* とがあり、どちらも B, C 環は固定されていて反転が不可能である。*syn* の場合は A 環の反転によって *t*, *c* の2つの立体配座が考えられるが、*anti* の場合は C の立体配座1種しかありえない。これは a₅ 結合が B 環に対して axial となっていて、A

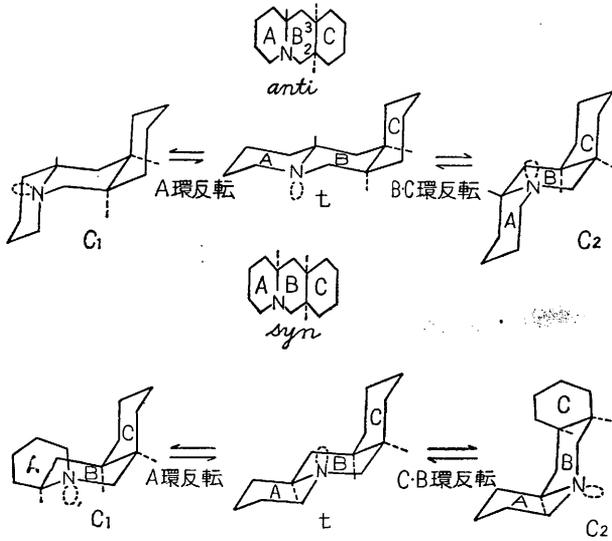


図 1-3

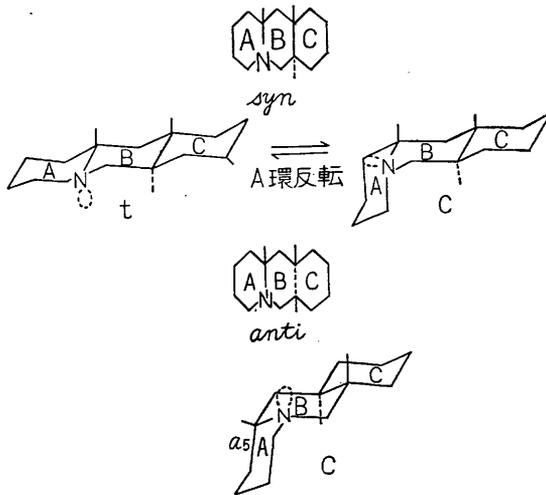


図 1-4

転も反転出来ないためである (図1-4)。

1.4 ヨヒンビン系アルカロイドの立体配置と立体配座

いままでのべてきたキノリジジンおよび 2,3-シクロヘキサノキノリジジンは、置換基がなければいうまでもなくトランスキノリジジン形の立体配座が安定であるから、平衡はほとんどトランス側に移動していると考えられる。しかし置換基の存在する場合その equatorial, axial, は環の反転に伴って逆転する。したがってこの場合には置換基の影響や、それによって生ずる立体障害等について検討しなければならない。

ヨヒンビン系アルカロイドには allo, epiallo, normal および pseudo 系の4つの立体異性体が存在する。これらの C, D および E 環は前項のシクロヘキサノキノリジジンに全く等しいから、同じ様に allo 系および epiallo 系に3種, normal 系に2種, pseudo 系に1種の立体配座が考えら

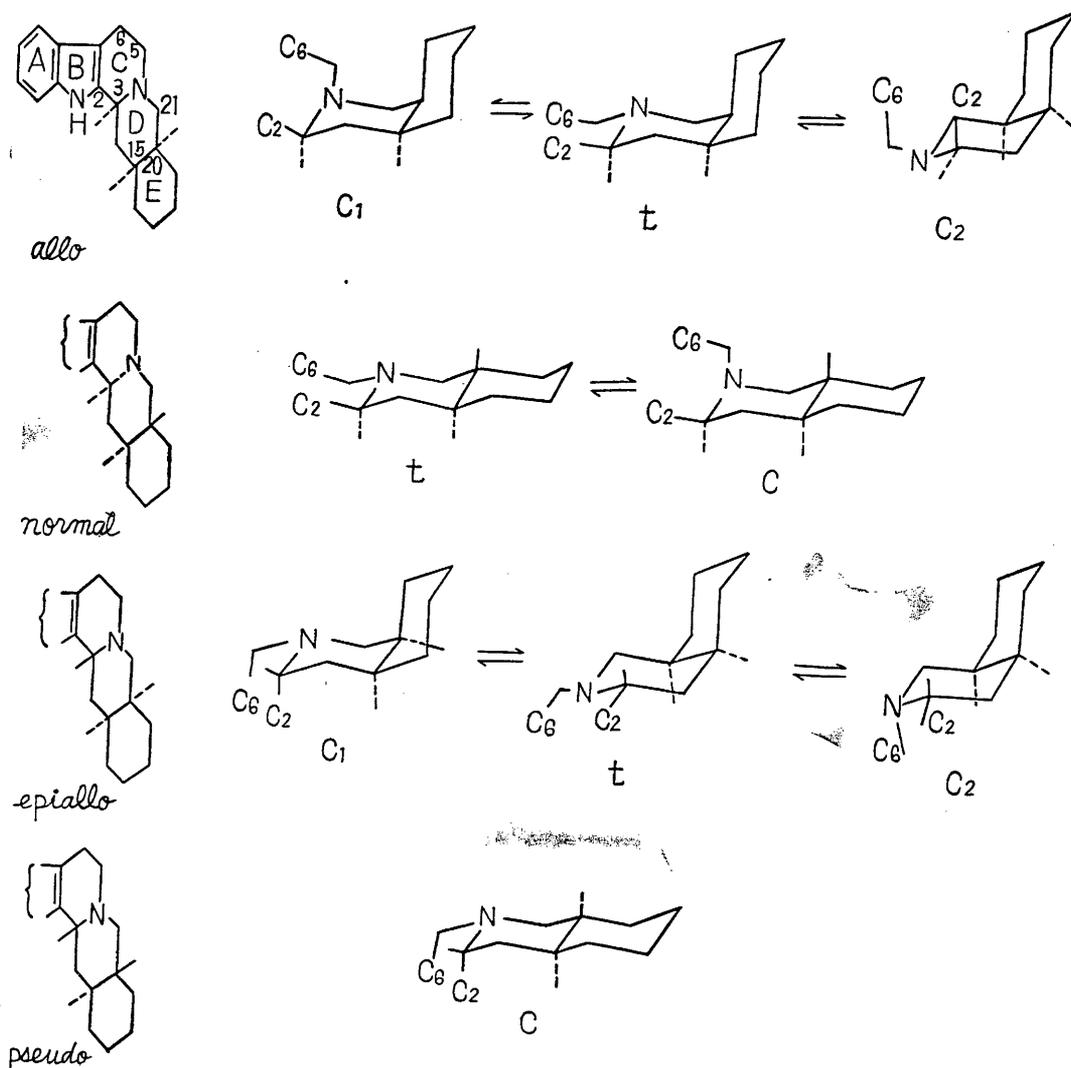


図1-5 ヨヒンビン系アルカロイドの立体配座

れる (図1-5)。

例えばE環に置換基のないヨヒンバンについて、いろいろな異性体の立体配座を考察してみると、これらはC₂にインドール環がついているが、立体配座が2つ以上ある系ではみなたまたまキノルジジン環がトランスの場合にC₂がequatorialとなっているから、いうまでもなくtが最も安定である。したがってヨヒンバンではpseudoをのぞきみなtの立体配座をとって存在していると考えられる。

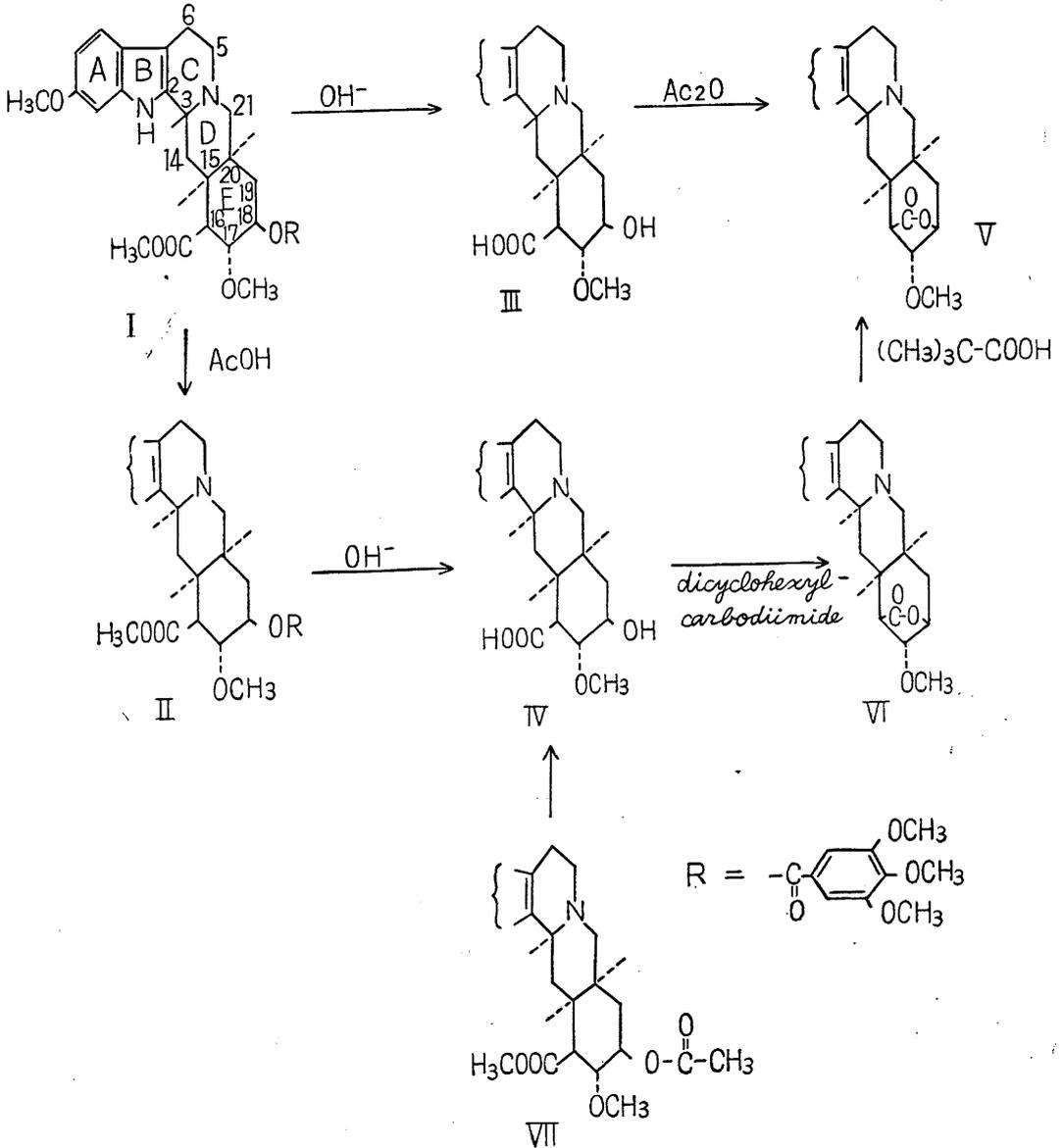


図2-1 レゼルピン類の構解と合成

2. 研究に用いたレゼルピン類の構造, 合成と立体配座

2.1 構造 (図2-1) レゼルピン類の立体配座を研究するために, Iのほかその関連化合物5種をえらんだ。すなわちレゼルピンにおいて C-3の水素がエピ化した 3-イソレゼルピン(II), IとIIにおいて C₁₆, C₁₈のエステル結合が切れたレゼルピン酸(III)と 3-イソレゼルピン酸(IV), および III, IVが分子内ラクトンになったレゼルピン酸ラクトン(V)と3-イソレゼルピン酸ラクトン()である。

II, III および IV は文献にしたがって I からえられたが, V と VI はまだ天然物からは誘導されていない。しかし Woodward⁴⁾ は I の全合成をおこなうにあたってまず 3-イソレゼルピン酸メチルエステルアセタート (VII) を合成し, これを加水分解して VIII とし, つぎにこれをラクトン化して IX をえているので, この化合物の物理的および化学的性質は知られている。そこで著者は I から III をえたのと全く同様の方法で, II を加水分解して VIII をえた。さらにこれから Woodward の方法にしたがって IX を導いた。

2.2 I~VIの立体配座 (図2-2, 表2-1) これらは C, D, およびE環の反転によってそれぞれキノリジジン環がトランスになっている t, およびシスになっている c₁, c₂ の3つの立体配座が考えられる。キノリジジン環のみについて考えれば, 当然 It と Iit がもっとも安定であるが, Iitc₁ のように, C₁₆と C₁₈の置換基がいずれも axial として存在することは到定考えられず, そのうえ C₁₆の置換基と C₃の水素, C₁₈の置換基と C₂₁の水素とがそれぞれ重り合うため模型的にも不可能である。Ic₂ と Iitc₂ も同じ理由で除外出来るし, Iitc₁ も除外出来る。したがって Ic₁ と Iit の両立体配座がもっとも妥当と考えられる。すなわちキノリジジン環は I ではシス, II ではトランス型として存在すると考えられる。同様の理由で III, IV はそれぞれ I, II と同じ立体配座を有すると考えられるので省略する⁵⁾。

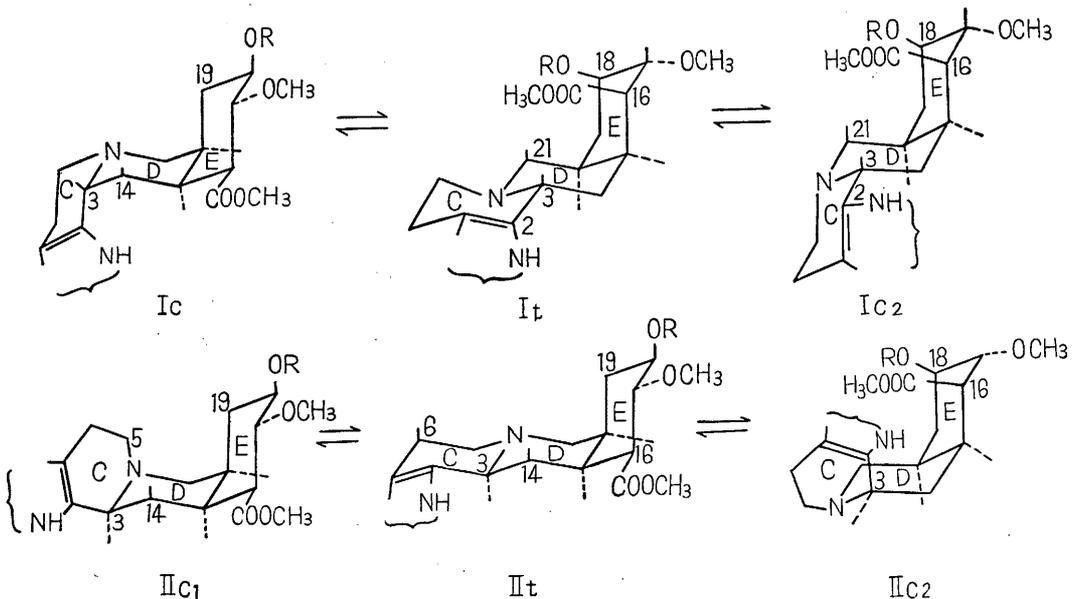


図2-2 レゼルピン(I)と3-イソレゼルピン(II)の立体配座

2.2.2 ラクトンVおよびVIの立体配座 (図2-3, 表2-2) これらの化合物はラクトン環を形成している結合がC₁₆ C₁₈において diaxial に固定されるから, I c₁, II t のままの立体配座ではラクトン環形成が不可能で, I と V, II と VIの間にはそれぞれ当然なんらかの立体配座の相違があると考えられる。まず I t, II c₂ と同一の立体配座, Vaと VIaとは, I t, II c₂ の場合と同様, ラクトン環と C₃, C₂₁ の水素あるいはインドール環との相互作用のために除外される。しかしD, E環をボート化

表2-1 レゼルピン (I) と 3- イソレゼルピン (II) の立体配座

立体配座	キノリジジン環	C ₂	C ₁₆ , C ₁₈ の置換基	模型
I	I c ₁	cis	a e	可能
	I t	trans	e a	不能
	I c ₂	cis	e a	不能
II	II c ₁	cis	a a	不能
	II t	trans	e e	可能
	II c ₂	cis	e e	不能

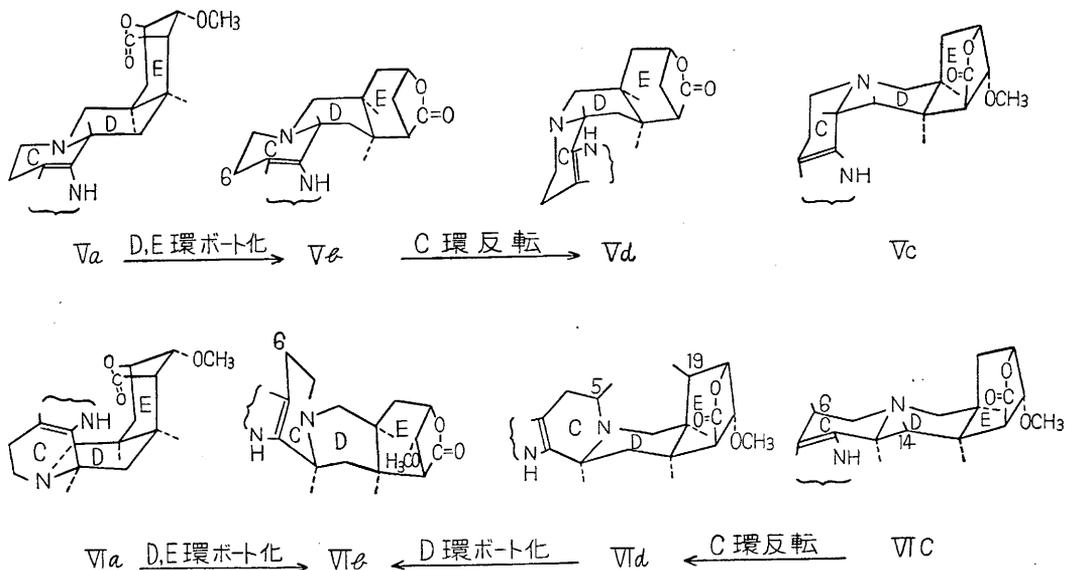


図2-3 レゼルピン酸ラクトン(V)と3-イソレゼルピン酸ラクトン(VI)の立体配座

表2-1 レゼルピン酸ラクトンVと3-イソレゼルピン酸ラクトンVIの立体配座

立体配座	キノリジジン環	C ₂	D環	E環	模型
V	a	trans	e	イ ス	不能
	b	trans	e	ボート	可能
	c	cis	a	イ ス	可能
	d	cis	a	ボート	可能
VI	a	cis	a	イ ス	不能
	b	cis	e	ボート	可能
	c	trans	e	イ ス	可能
	d	cis	e	ボート	不能

した“b”にはこの相互作用がない。つぎに I c₁, II t の E 環のみがボート化し、ラクトン環形成が可能になった“C”が考えられる。また V b の C 環だけを反転させた V d と、VI c C の C 環だけを反転させた V d とがある。しかし V d は、トランスキノリジジン環をもった V b, あるいは D 環がイス形になった V c のいずれよりも不安定であると考えられる。また V d は 19 位のメチレンと C₅ の水素が重なり合うための模型的に不可能であって、その D 環をボート化すれば VI b と同一になる。したがって妥当な立体配座は V, VI とともに b, c のいずれかであると考えられる。

最近、赤外線吸収スペクトルその他の物理定数が立体配座の研究に対してしばしば有効に用いられるようになったので、これらの物質の赤外線吸収スペクトル、酸解離定数、および旋光分散曲線を測定し、その結果にもとづいて立体配座を考察したところ I, II, V, および VI に対して、それぞれ I c₁, II t, V b, VI b の予想した立体配座を、一致して支持する興味ある結果がえられた。

3. 実験結果と考察

3.1 赤外線吸収スペクトル

Bohlmann⁹⁾ はキノリジジン環をもった多数のアルカロイドの赤外線吸収スペクトルをしらべた結果、キノリジジン環がトランスの場合に限って 2700~2800cm⁻¹ に数本の吸収があらわれるが、シスの場合にはあらわれないことをみいだした。また I と II についてもこの吸収帯を検討して、II のみにあらわれるところから、考者と同じく I に対して I c₁, II に対して II t の立体配座を推定している。

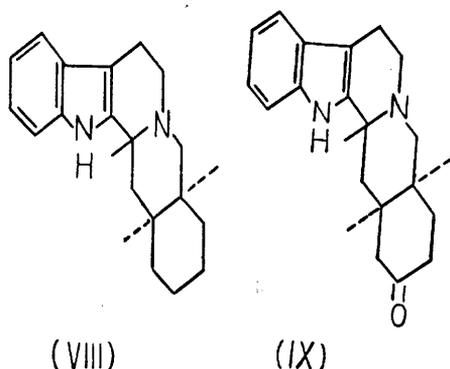
また Wenkert⁷⁾ は Bohlmann とは独立に、インドールアルカロイドにおいて C-3 の水素が α (allo および normal 系) (図1-5) ならば 3.4~3.7μ (2700~2940cm⁻¹) に中等度の吸収を示し、β (epiallo および pseudo 系) (図1-5) ならばこの吸収がないことをみいだして、これに基づいて多数のアルカロイドを分類し、その多くは化学的にきめられた絶対配置とよく一致した。

しかし pseudo 系には妥当な立体配座が 1 つしかないが、normal 系では 2 つ、epiallo 系と allo 系とは I, II の場合と同様つづ 3 つの立体配座が考えられる。したがって epiallo 系化合物がトランスキノリジジン型の立体配座をとるとすると、Wenkert の結果は Bohlmann の説と矛盾する。

しかし Wenkert の測定した epiallo 系アルカロイドはエピアロヨヒンバン()とエピアロヨヒンボン (IX) をのぞいては、たまたま E 環に置換基があるため I と同様にシスキノリジジン環の立体配座をとっており、この吸収帯が出なかったと考えられる。

VIII と IX とは E 環に置換基がないからトランスキノリジジンの立体配座をとっていると考えられるが問題の吸収帯は IX のみにあらわれると報告されており⁷⁾, VIII に出ないのは例外とみるべきであろう。したがってこの吸収帯を簡単に立体配置とむすびつけることは出来ず、いちいちその立体配座について考察せねばならないわけである。

そのうち Bohlmann⁹⁾ はこの吸収帯があらわれるには、トランスキノリジジン環において窒素に隣接する 3 つの炭素に結合する水素のうち、2 つが窒素の電子対とトランスにあればよく、たとえ



ば10-メチルキノリジジンにもこの吸収がみられることを報告している。

これらの論文があいついで発表されるにおよび、I, II, VおよびVIについてこの領域の赤外線吸収スペクトルをしらべることは立体配座の解明に非常に有効であるばかりか、この吸収帯に関する以上の論議を検討するにも、はなはだ興味があると考えられる。レゼルピン類について図2-2, 2-3から予想される吸収帯の有無と実測結果とを表2-3に示す(図2-4, 2-5)。

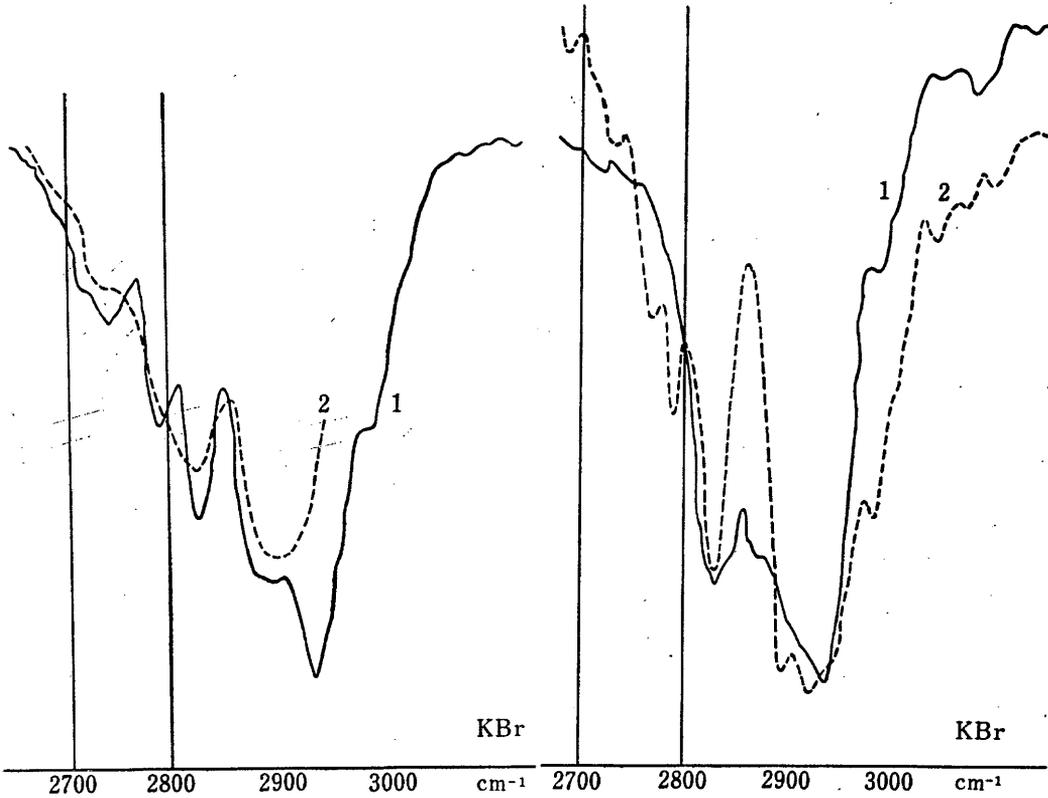


図2-4 1: レゼルピ(I),
2: レゼルピン酸ラクトン(V)

図2-5 1: 3-イソレゼルピン(II)
2: 3-イソレゼルピン酸ラクトン(VI)

IおよびIIについては Bohlmann, Wenkertと同じ結果である。この吸収帯は岩塩プリズムでは肩としてあらわれたのみであったが、フッ化リチウムプリズムを用いると確実にあらわれた。IとVについては Perkin Elmer 113G 格子分光器によっても測定したが、その相違はさらに明瞭にあらわれた。エピアロヨヒンボンについても同じ測定を行った結果、Wenkertと同じくこの吸収帯をみとめた。

すなわちこの吸収帯の有無は、同じ系に属する物質でもラクトン化によって逆転しており、した

表2-3 レゼルピン類の赤外線吸収スペクトル

立体配座	キノリジジン環	2700~2800cm ⁻¹			
		予想	実例		
(I)	Ic	シ	ス	-	-
(II)	II t	トランス		+	+
(V)	Vb	トランス		+	+
	Vc	シ	ス	-	-
(VI)	VI b	シ	ス	-	-
	VI c	トランス		+	

がって Wenkert の行なっているように、この吸収帯を用いて立体配置を分類することは危険であることがわかる。この実験結果からラクトン化にあたってキノリジジン環の反転がおこったことはあきらかで、2つのラクトンに対してはそれぞれ Vb, VIb の立体配座が妥当と考えられる。Vc, VIc の立体配座は C-19 と窒素の lone pair との相互作用のため不安定となるのであろう⁹⁾。

3.2 酸 解 離 定 数

I, II, V および VI の酸解離定数を測定した。各化合物において、酸解離定数を支配するのは主として窒素原子の lone pair と相互作用をもつ水素原子であると考えられる。I, II, V および VI が、赤外吸収スペクトルからの予想にしたがってそれぞれ Ic₁, It, Vb および VIb の立体配座をもった場合のこのような水素の数と、解離定数の実測値とを表 2-4 に示す。

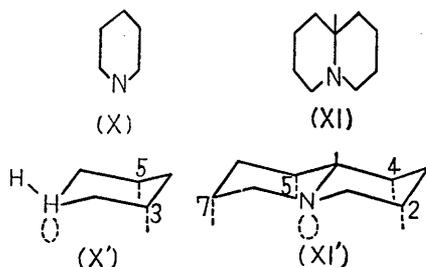
I と V とが pK'a がひとしく、II がとくに低く、VI がもっとも高い測定結果はそれぞれの水素の数とよく対応している。比較のためペペリジン(X), キノリジジン(XI)についても同様に測定した(表3-2)。

表 2-3 レゼルピン類の酸解離定数

化合物	立体配座	pK'a	相互作用をもつ水素	水素数
I	Ic ₁	6.9	19-H(1, 4) ⁹⁾ , 14-H(1, 3)	2
II	It	6.4	19-H(1, 4), 6-H(1, 3)quasi, 14-H(1, 3)	3
V	Vb	6.9	15-H(1, 4), 6-H(1, 3)quasi	2
VI	VIb	7.1	6-H(1, 3)quasi	1
X	X'	10.9	3-H, 5-H(1, 3)	2
XI	XI'	10.0	2-H, 4-H, 5-H, 7-H(1, 3)	4

溶媒ジメチルホルムアミド・エタノール・水; 1:1:1

カッコ内は窒素との位置の関係を示す)



予想通りキノリジジンはペペリジンよりもひくい pK'a を示し、これは XI の方が窒素原子の lone pair に対して 1,3-diaxial の関係にある水素の数が多いのでプロトン化されて出来たアンモニウムイオンが不安定になるためと考えられる。したがってレゼルピン類の pK'a に対する上の推論は正しいと考えられる。ラクトンが C の立体配座をとってれば、II と VI とはこのような水素の数が多いから、ほぼひとしい pK'a を示さなければならない。すなわち解離定数の結果も赤外線吸収スペクトルの結果とよく一致している。

3.3 旋 光 分 散 曲 線

I ~ VI について旋光分散曲線を測定した(図 2-6, 図 2-7)。これらは研究例が少ないので、この結果だけから立体配座について論ずることは困難であるが、一応つぎのようなことがわかる。

i) I ~ IV はいずれも負、ラクトン V, VI は正の単純曲線を示す。立体配座がひとしいと考えられる I と III, II と IV では分散曲線が類似しており、ラクトン環の形成によって符号の逆転がおこることは立体配座の変化とかなり関係がふかいと考えられる。

ii) I と II, III と IV, V と VI とはそれぞれ類似した同符号の分散曲線を示す。これは C-3 の水素の立体配置、したがってこの場合はキノリジジン環のシス, トランス異性は旋光分散曲線に対して重要な寄与がなく、関係がふかいのはあきらかに E 環のみである。

D 線による旋光度は各不斉中心の関与したパラメーターの総和であらわされることが最近報告されている¹⁰⁾¹¹⁾。この考へ方は当然旋光分散曲線全体にも適用されるものであり、ここで取り扱っている試料では分極率の大きい置換基は、インドール環のほかは E 環のみに存在するから、旋光分散曲線全体が主として E 環に支配されることは矛盾のないことといえる。

i) および ii) は、赤外線吸収スペクトルと酸解離定数とから行ったレゼルピン類の立体配座に関する論議が正しいことをうらずけていると考えられる。

iii) III~VIのD線による分子旋光度を計算し、Hudson のラクトン則¹²⁾について検討した。

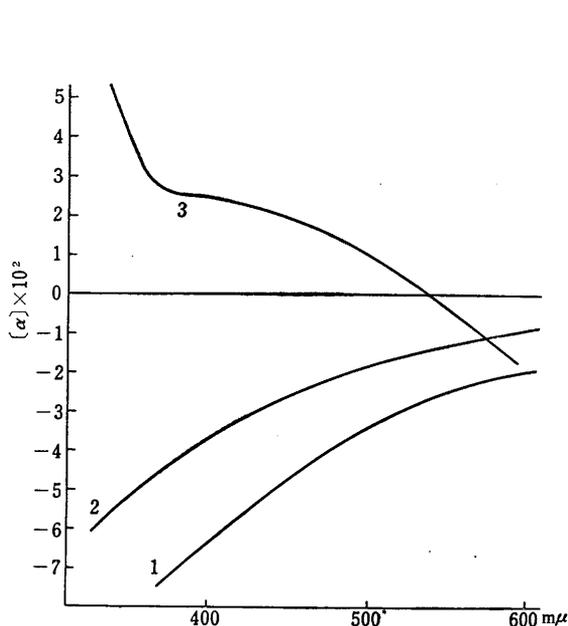


図 2-6 旋光分散曲線 (ジメチルホルムアミド)
1: レゼルピン (I), 2: レゼルピン酸 (III)
3: レゼルピン酸ラクトン (V)

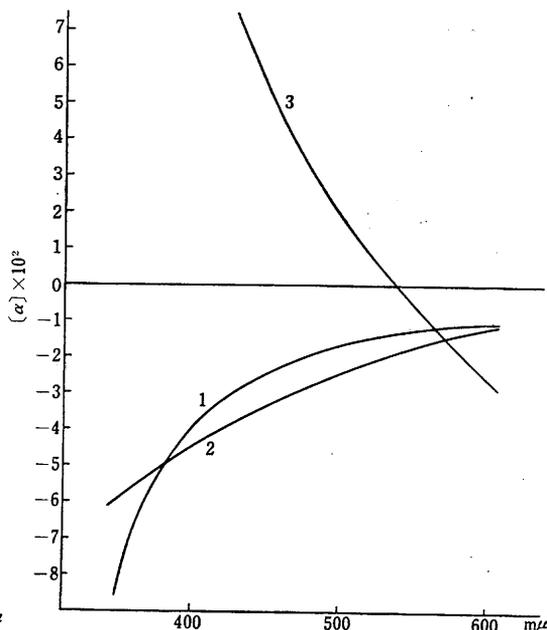


図 2-7 旋光分散曲線 (ジメチルホルムアミド)
1: 3-イソレゼルピン (II), 2: 3-イソレゼルピン酸 (IV), 3: 3-イソレゼルピン酸ラクトン (VI)

ピリジン溶媒

$$V[M]_D - III[M]_D = +1089$$

$$VI[M]_D - IV[M]_D = +815$$

ジメチルホルムアミド溶媒

$$V[M]_D - III[M]_D = -184$$

$$VI[M]_D - IV[M]_D = -754$$

ラクトン則については displacement rule の本質的意義について疑問が生じてくることになり、その再検討がのぞまれる。

3.4 立体配座と反応性

さきにふれたように、I は酢酸中で加熱することにより、C-3 のエピ化がおこって II になる。一方 Woodward⁴⁾ は I の全合成の過程において VI をピバリン酸を熱して C-3 の水素をエピ化させ、V をえている。すなわち II は I よう安定であるが、ラクトンでは逆にイソ系の方が安定である。熱力学的条件下でおこなわれる一般の異性化反応は、各系の中でもっとも安定なものがおもに生成すると考えられる。いま I と II の各立体配座において、模型的に相互作用がもっとも少ない (すなわちトランスキノリジン環をもち、インドール環が e 方向に結合し、立体障害の少ない) のは II t 形である。おなじくラクトン V と VI においても Vc がもっとも安定である。これは上述の異性化の方向

とよく一致している。

4. 実 験

4.1 合 成

レゼルピン酸塩酸塩 Neuss¹³⁾ の報告にしたがってレゼルピン (I) を加水分解してつくった。

レゼルピン酸 (III) レゼルピン酸塩酸塩を Dorfman¹⁴⁾ の方法にしたがって脱塩化水素をおこない III をえた。

レゼルピン酸ラクトン (V) 文献⁴⁾ によって合成した。

3-イソレゼルピン (II) レゼルピン (I) 1g を氷酢酸 20cc に溶解し、3日間還流する。

大部分の酢酸を減圧下に留去し、アンモニヤ水で中和し、クロロホルムで抽出する。クロロホルムを留去してえたあめ状粗塩基にエタノール 5cc を加え、つつくと全部結晶化する。ろ過して冷エタノールで洗う。エタノールから再結晶する。収量 600mg, mp 150°-155°C, 文献 2d を参照した。

3-イソレゼルピン酸塩酸塩 3-イソレゼルピン (II) 300mg に 4% 水酸化ナトリウム水溶液 3cc, メチルアルコール 9cc, 水 1.5cc を加え 30分間還流する。

メタノールを減圧留去し、濃塩酸でコンゴレッド酸性とし、数時間放置する。析出したトリメトキシ安息香酸をろ過し (70mg), 溶液を減圧下に濃縮乾固すると食塩と樹脂状物質がのこる。少量のエタノールに樹脂状物質をとかし、シラップ状になるまで濃縮し、これににごりを生じない程度にアセトンを加えて放置すれば 3-イソレゼルピン酸塩酸塩が晶出する。ろ過してエタノール, アセトン混合溶媒から再結晶する。mp 260°~265°C, 収量 50mg.

表4 レゼルピン類の旋光分散

ピリジン中における旋光分散 (21°~22°C)

	[α] (°)		
	430mμ	589mμ	700mμ
レゼルピン (I) (c=0.52)	-207	-172	-115
3-イソレゼルピン (II) (c=0.49)	-364	-175	-138
レゼルピン酸 (III) (c=0.49)	-274	-226	-153
3-イソレゼルピン酸 (IV) (c=0.51)	-211	-156	-103
レゼルピン酸ラクトン (V) (c=0.51)	+50	+48	+29
3-イソレゼルピン酸ラクトン (VI) (c=0.25)	+62	+50	0

ジメチルホルムアミド中における旋光分散 (12°~17°C)

	[α] (°)				
	365mμ	405mμ	589mμ	600mμ	700mμ
レゼルピン (I) (c=0.44)	-774	-524	-210	-199	
3-イソレゼルピン (II) (c=0.66)	-643			-156	
レゼルピン酸 (III) (c=0.39)	-466		-97		-57
3-イソレゼルピン酸 (IV) (c=0.43)	-609	+246	-123		-93
レゼルピン酸ラクトン (V) (c=0.51)	+275		-150		
3-イソレゼルピン酸ラクトン (VI) (c=0.40)	+2208		-300	-370	

(c: g/100cc)

3-イソレゼルピン酸 (IV) レゼルピン酸 (III) と同様にしてつくった。3-イソレゼルピン酸塩酸塩 100mg をメタノール 10cc に溶解し、炭酸銀 100 mg をくわえてよくかきまぜる。ロ液を濃縮し残留物をメタノールから再結晶する。mp 240°C (分解), 収量 80mg.

3-イソレゼルピン酸ラクトン (VI) Woodward の方法⁴⁾ にしたがって 3-イソレゼルピン酸塩酸塩から合成した。

4.2 赤外線吸収スペクトル

Hilger H800 型赤外分光器, フッ化リチウムプリズムを使用し, 臭化カリウム錠剤によって測定した。I と V とは Perkin Elmer 113G 格子分光器によっても測定した。

4.3 酸解離定数

試料約 5mg をジメチルホルムアミド, エタノール, 水 (1 : 1 : 1) 混合溶媒 4cc に溶解し, 1 N 水酸化ナトリウム水溶液で滴定し, 半当量点から解離定数をもとめた。ウルトラミクロビュレット, 堀場製作所 P 型 PHメーター, 比較電極にはダブルジャンクションスリーブ型を用いた。恒温槽は用いなかったが液温 20—21°C ほどであった。

4.4 旋光分散曲線

Rudolph Model 200 S—80 を用いて測定した (表 4)。

5. 総 括

赤外線吸収スペクトル, 酸解離定数, 旋光分散曲線, およびその反応性から I, II, V および VI の化合物はそれぞれ I c₁, II t, および VI b の立体配座をとっていることがあきらかになった。

なお本論文の一部は日本化学雑誌第 8 巻 72 頁～78 頁に所載のものと重複していることをお断りする。

文 献

- 1) J. M. Mueller, E. Schlittler, H. J. Bein. *Experientia* 8, 338 (1952).
- 2) a) H. B. Macphyllamy, L. Dorfman, C. F. Huebner, E. Schlittler, A. F. St. Andr'e, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 1071 (1954).
- b) H. B. MacPhyllamy, C. E. Huebner, E. Schlittler, A. F. St. Ansré, P. R. Ulshafer, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 4335 (1955)
- c) C. F. Huebner, A. F. St André, E. Schlittler, A. Uffer, *Ibid.* 77, 5725 (1955).
- 3) P. A. Diassi, F. L. Weisenborn, C. M. Dylion, O. Wintersteiner, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 2028 (1955).
- 4) R. B. Woodward, F. E. Bader, H. Bickel, A. J. Frey, R. W. Kiestead, *Tetrahedron* 2, 1 (1958).
- 5) P. E. Aldrich, E. Wenkert, D. F. Dickel, C. M. Dylion, P. D. Hance, C. F. Huebner, B. Korzum, M. E. Kuehne, L. H. Liu, H. B. MacPhyllamy, E. W. Roychaudhuri, E. Schlittler, A. F. St. Andr'e, E. E. van Tamelen, F. L. Weisenborn, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 2481 (1959). C₁₆ と C₁₈ の置換基が diaxial にある Itq 型の立体配座をレゼルピン酸に対して推定しているが, 本文中にのべた立体障害のために, このようなことは考えられない。
- 6) a) F. Bohlmann, W. Weise, H. Sander, H. G. Hanke, E. Winterfelt, *Ber.* 90, 653 (1957).
- b) F. Bohlmann, *Angew.* 64, 641 (1957).
- 7) E. Wenkert, D. K. Roychaudhuri, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 6417 (1956).

東京家政大学研究紀要 第4集

- 8) F. Bohlmann, C. Arndt, *Ber.* 91, 2157 (1958).
- 9) G. Stork, R. K. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 495 (1957) 19-H と窒素の lone pair との相互作用をヨヒンバンについてのべている。
- 10) D. H. Whiffen, *Chem. & Ind.* 1956, 964.
- 11) J. H. Brewster, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 5475, 5483, 5493 (1959).
- 12) a) C. S. Hudson, *J. Am. Chem. Soc.* 32, 338 (1910).
b) W. Klyne, *Chem. & Ind.* 1954, 1198.
- 13) N. Neuss, H. E. Boaz, J. W. Forbes, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 2436 (1954).
- 14) L. Dorfman, A. Furlenmeier, C. F. Huebner, R. Lucas, H. B. Macphyllamy, J. M. Mueller, E. Schlittler, R. Schwyzer, A. F. St. Andr'e, *Helv. Chem. Acta* 37, 59 (1954).