

Title	$\Delta^{14}$ -Cholesten-3 $\beta$ -ol acetateの転位反応
Sub Title	
Author	伊沢, 弘子(Izawa, Hiroko) 片田, 好美( Katada, Yoshimi) 坂本, 由紀子( Sakamoto, Yukiko) 佐藤, 良博( Satō, Yoshihiro)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1969
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.14 (1969. ) ,p.99- 99
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	学会講演要旨
Genre	Technical Report
URL	<a href="https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000014-0099">https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000014-0099</a>

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

を目的とし、蛍光性を有するベルベリンを試料として検討した。

〔実験と結果〕 オウバク末の酢酸抽出液 5 $\mu$ l をメルク製シリカゲル H を用い常法に従がい調製した薄層板に直径約 7mm にスポットし、イソブタノール：ギ酸：水=20：5：2 の混合溶媒で展開し、長波長ブラックライトによって紫外線を照射したところ Rf 0.50 に黄緑色のベルベリンの蛍光が認められ、他に黄緑色及び青色の蛍光が測定障害とならない部位に認められた。ベルベリン部位の蛍光は室内に放置すると 4 時間以上にわたって経時的に減少するが、110°C、1 時間の加熱により安定化したので、塩化ベルベリン標準液をスポットし上記の処理をして得たクロマトグラムをスキヤニング蛍光光度計（ヤマト科学製 SFR-11 型）で走査測定し、この記録のベルベリン部分のピーク面積をベルベリン量に対してプロットして検量線を描いたところ、1 スポットあたり 0.5~0.002 $\mu$ g の間に直線関係が認められた。ベルベリン濃度が低い場合には試料溶液を減圧下に濃縮乾固し、これを 100 $\mu$ l のギ酸で溶解することにより濃縮の目的を達することができた。この方法はきわめて簡単な操作で単離と測定が可能となると同時に溶液の蛍光測定の場合のような溶媒の厳密な精製が必要でないといふ大きな利点を有している。

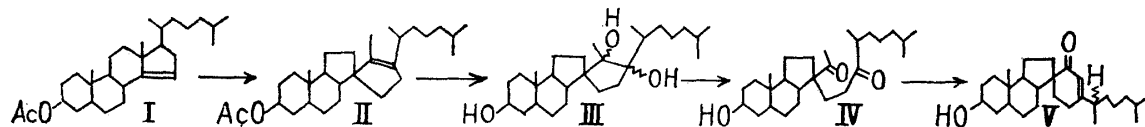
### $\Delta^{14}$ -Cholesten-3 $\beta$ -ol acetate の転位反応

伊沢弘子，片田好美，坂本由紀子，佐藤良博

（日本薬学会第89年会（1969. 4）にて発表）

〔目的〕  $\Delta^{14}$ -Cholesten-3 $\beta$ -ol acetate (I) は  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  の作用によりステロイドの骨格転位反応をおこすことを見出したので、ここに報告する。

〔実験と結果〕  $\Delta^{14}$ -Cholesten-3 $\beta$ -ol acetate (I) を無水ベンゼン—無酢中、 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  1 当量で処理し、その生成物のカラムクロマト分離により、少量の  $\Delta^{8(14)}$ -Cholesten-3 $\beta$ -ol acetate と、油状物質 (II) を 22% の収率で単離した。II は Mass, NMR, UV, IR スペクトルから I の異性体で、一つの四置換二重結合を有し、その二重結合上にメチル基を持つことが明らかとなった。II の構造決定は下式に示す如くで、II を先づ  $\text{OsO}_4$  酸化し、ついで  $\text{LiAlH}_4$



還元によりトリオール体 (III) を得、III を更に  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  で酸化するとジケトン体 (IV) mp 52.5-54° を得た。IV は NMR で  $\tau$  7.88 に吸収を持ち、アセチル基が新生したことを示す。IV は MeOH 中 MeONa で処理すると容易に 239.5 $m\mu$  ( $\epsilon=13,000$ ) に吸収極大を持つ油状の  $\alpha, \beta$ -不飽和ケトン体 (V) を与え、その 3,5-dinitrobenzoate mp 168-170° として結晶する。

〔結論〕 以上の反応から、II の構造は C 環が 5 員環となった spiro 体と決定できた。従って I は無水ベンゼン—無酢中  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  の反応条件で  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{13}$  結合が  $\text{C}_{13}$  位から  $\text{C}_{14}$  位に転位反応をおこすことが証明された。