**Ueber Arctiin, eine Bestandteil im Samen der *Arctium lappa* L.
(II. Mittel.) Identifizierung von Arctigenin methyläther
und Matairesinol dimethyläther**

von

Tatsuo OMAKI

[Aus der pharm. Institut d. Techn. Hochschule zu Tokushima]

(Eingegangen am 4. Dezember 1936)

Matairesinoldimethyläther (I) und deren Derivate, von Dr. R. D. Haworth u. T. Richardson berichtet werden (Soc. 1935, 633), sind sehr ähnlich mit Arctigeninmethyläther (II) u. deren Derivaten (C. 1935, Bd. II, 3664) außer der Farbenreaktion von H_2SO_4 und nicht Depression zeigen auf Mischproben.

Arctigeninmethyläther	Matairesinoldimethyläther
$C_{22}H_{26}O_6$	$C_{22}H_{26}O_6$
F. 127°	F. 127-8°
$[\alpha]_D^{15} - 36.2^\circ$ ($CHCl_3$)	$[\alpha]_D^{19} - 35.6^\circ$ ($CHCl_3$)
H_2SO_4 gelb HNO_3 dunkelbrawn	H_2SO_4 blaugrün HNO_3 braun
Dibromderivate	Dibromderivate
$C_{22}H_{24}O_6Br_2$	$C_{22}H_{24}O_6Br_2$
F. 127-8°	F. 126-7°
$[\alpha]_D^{15} - 38.7^\circ$ ($CHCl_3$)	$[\alpha]_D^{19} - 38.4^\circ$ ($CHCl_3$)
H_2SO_4 schwachgelb HNO_3 rotbrawn	H_2SO_4 brawn HNO_3 rot
Dinitroderivate	Dinitroderivate
$C_{22}H_{24}O_6(NO_2)_2$	$C_{22}H_{24}O_6(NO_2)_2$
F. 180-1°	F. 179-80°
$[\alpha]_D^{15} - 131.6^\circ$	$[\alpha]_D^{19} - 126.6^\circ$
H_2SO_4 gelb HNO_3 gelbgrün	H_2SO_4 rot HNO_3 dunkel
Tetranitroderivate	Tetranitroderivate
$C_{22}H_{22}O_6(NO_2)_4$	$C_{22}H_{22}O_6(NO_2)_4$
F. 204-5°	F. 202-3°
$[\alpha]_D^{15} - 162.2^\circ$	$[\alpha]_D^{19} - 161.6^\circ$

Neuerlich Dr. Haworth berichtigen die Farbenreaktion auf (I) (Soc. 1936, 728) und daher lösen der zweifelhafter Punkt zwischen (I) u. (II), demnach Arctigenin ist Matairesinolmonomethyläther identisch und mit (III) oder (IV) bezeigen werden.

[I] u. [II]

[III]

[IV]

[V]

[VI]

[VII]

Bleitetracetat reakt. auf Ärctigeninmethyläther in Eisessig bei 80° 30 Minuten nach der Verfahrung von Dr. Haworth (Soc. 1935, 633) und (V) F. 213° u. (VI) F. 250-1° entsteht.

Dicarbonsäure (VII) F. 232-3°, derivatieren nach Oxydation der Gemisch von (V) u. (VI) mit KMnO_4 und zeigen nicht Depression auf Mischproben mit synthetische (VII) nach der Methoden von Dr. Haworth aus 3,4-Dimethoxyphenylpropionsäure durch Kondensation in Essigsäureanhydrid auf 100°.

Meine Danke für dem Wohlwollen von Dr. R. D. Haworth, schenkt mir wertvoll Proben der Matairesinol u. deren Derivaten, ausdrücken.

牛蒡子成分研究（第二報） Arctigeninmethylläther と Matairesinol- dimethylläther の比較

大 槻 樹 夫

（徳島高等工業学校）

〔昭和 11 年 12 月 4 日受理〕

曩に R. D. Haworth 氏は *Podocarpus spicatus* の木部より一種の結晶性の Resinolacton を抽出し Matairesinol と命名し、構造〔I〕を提出し⁽¹⁾ その Dimethyl 誘導體に Bleitetraacetat を作用して二種の Cyclodehydro-matairesinol-dimethylläther に誘導し、合成的に 6, 7-Dimethoxy-1-(3', 4'-dimethoxyphenyl)-2-hydroxymethyl-naphthalin-3-carbonsäurelacton〔II〕, 及び 6, 7-Dimethoxy-1-(3', 4'-dimethoxyphenyl)-3-hydroxymethyl naphthalin-2-carbonsäurelacton〔III〕なることを證明し其の構造を確定せり。⁽²⁾

この Matairesinol-dimethylläther は余が第一報⁽³⁾にて報告した Arctigeninmethylläther と甚だ類似し只硫酸の呈色反應が多少相違するのみ。

Arctigeninmethylläther
 $C_{22}H_{26}O_6$

Matairesinoldimethylläther
 $C_{22}H_{26}O_6$

<p>Fp. 127° $[\alpha]_D^{15} - 36.2^\circ$ (CHCl_3) $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 黄色 $\xrightarrow{\text{HNO}_3}$ 暗褐色</p> <p>Dibrom 誘導體 $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{Br}_2$ Fp. 127-8° $[\alpha]_D^{15} - 38.7^\circ$ $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 微黄色 $\xrightarrow{\text{HNO}_3}$ 赤褐色</p> <p>Dinitro 誘導體 $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_6(\text{NO}_2)_2$ Fp. 180-1° $[\alpha]_D^{15} - 131.6^\circ$ $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 黄色 $\xrightarrow{\text{HNO}_3}$ 黄綠色</p> <p>Tetranitro 誘導體 $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_6(\text{NO}_2)_4$ Fp. 204-5°c $[\alpha]_D^{15} - 162.2^\circ$</p>	<p>Fp. 127-8° $[\alpha]_D^{19} - 35.6^\circ$ $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 青綠色 $\xrightarrow{\text{HNO}_3}$ 褐色</p> <p>Dibrom 誘導體 $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{Br}_2$ Fp. 126-7° $[\alpha]_D^{19} - 38.4^\circ$ $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 褐色 $\xrightarrow{\text{HNO}_3}$ 赤色</p> <p>Dinitro 誘導體 $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_6(\text{NO}_2)_2$ Fp. 179-80° $[\alpha]_D^{18} - 126.6^\circ$ $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 赤色 $\xrightarrow{\text{HNO}_3}$ 暗色</p> <p>Tetranitro 誘導體 $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_6(\text{NO}_2)_4$ Fp. 202-3°c $[\alpha]_D^{19} - 161.6^\circ$</p>
--	---

幸ひ Haworth 氏の厚意により Matairesinol 並に上表記載の諸誘導體を入手，混融の結果兩 Methyläther 並にその誘導體は夫々同一物であることを證明し得たり。最近同氏は Matairesinol-dimethyläther の硫酸呈色反應を訂正されたれば⁽⁴⁾この疑問も解消せり。

尙 Haworth 氏の報告を追試し，Arctigeninmethyläther に Bleitetraacetat を作用し〔II〕及び〔III〕の Lacton を得，との〔II〕〔III〕混合物を KMnO_4 で酸化し〔IV〕の Dicarbonsäure Fp. 232-3°C を得。合成した 6, 7-Dimethoxy-1-(3', 4'-dimethoxyphenyl)-naphthalin-2, 3-dicarbonsäure⁽²⁾ と比較し同一物なることを確め得たり。

故に Arctigenin は Matairesinolmonomethyläther なることは疑ひなく，第一報にて推定した〔V〕又は〔VI〕のいずれかの構造を有すべきなり。

御校閱を賜りたる朝比奈先生に感謝し，實驗の便宜を與へられたる學校當局の厚意を謝す。尙本研究費の一部は學術振興會の補助を仰げり。茲に謹んで謝意を表す。

文 獻

1. Robert D. Haworth u. Thomas Richardson. Soc. 1935, 633.
2. Robert D. Haworth u. George Sheldrick. Soc. 1935, 636.
3. 本誌 55, 816, C. 1935, 11. 3664.
4. Robert D. Haworth, W. Kelly u. T. Richardson. Soc. 1936, 728.

實 験 の 部

1. Arctigeninmethylläther.

第一報記載と同一方法により作るも、前報の Fp. 131~2° を訂正し Fp. 127° とす。

2. Dibromarctigeninmethylläther.

1. の Äther の CHCl_3 溶液に計算量より少々多量の Brom の CHCl_3 溶液を作用し、溶媒を蒸溜して得たる結晶を Alkohol より再結晶、無色柱狀結晶 Fp. 127~8°.

分析 Gef. C 48.78, H 4.44 $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{Br}_2$ Ber. C 48.5, H 4.5

3. Arctigeninmethylläther の Bleitetraacetat 酸化.

1. 5 g を 50 cc の氷醋酸に溶解し、新製 Bleitetraacetat 12 g の 150 cc 氷醋酸溶液を加へ、80° に 20 分間加温後多量の水中に投じ CHCl_3 でとり。曹達で洗滌、 CHCl_3 蒸溜残渣を Methanol で処理せば結晶となる。Methanol+Chloroform (7:3) より再結晶して得た結晶を同様溶媒より繰返し再結晶すれば、殆ど無色プリズム狀結晶となる。Fp. 250~1°.

分析 Gef. C 69.61 H 5.58 $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_6$ Ber. C 69.5 H 5.3

〔III〕に相當す。

尙始めの再結晶母液を濃縮せば再度結晶析出す。Methanol より再結晶を重ね。無色針狀結晶 Fp. 213~14°.

分析 Gef. C 69.56 H 5.36 $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_6$ Ber. C 69.5 H 5.3

〔II〕に相當す。

4. 〔II〕〔III〕の KMnO_4 酸化.

3. で得たる Dehydrocycloaeton II. III. の混合物 1 g を對應する 10% NaOH 溶液と加温溶解し、10% HCl で中和後水浴上 2 g の KMnO_4 の水溶液を加へ酸化、 SO_2 で過剰の KMnO_4 を脱色、褐色を濾過除去し、酸性にして得た析出物を Methanol 及び少量の Chloroform 混液より結晶せしむ。無色針狀晶 Fp. 232~3°. 得量 0.7 g.

分析 Gef. C 64.22 H 5.03 $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_8$ Ber. C 64.1 H 4.9

6, 7 Dimethoxy-1-(3', 4'-dimethoxyphenyl)-naphthalin-2, 3-dicarbonsäure 〔IV〕に相當す。

5. 〔IV〕の合成.

3, 4-Dimethoxyphenylpropionsäure (Perkin a. Schiess, Soc. 1904, 85, 164) 1.5 g を無水醋酸 10 cc と 100° に 4 時間加熱せば、漸時黄綠色結晶析出す。冷後吸引して集め Nitrobenzol より再結晶、帶黄色プリズム, Fp. 305~6°.

一般溶媒に難溶にして文献記載と一致し，IV. の無水物なり．これを 10% NaOH と加温溶解後，酸性とせば白色結晶析出，Methanol 及び少量の Chloroform 混液より再結晶，Fp. 232-3°. 文献記載と一致し，4. の酸化生成酸と混融して Fp. 降下なし．

牛蒡子成分研究（第三報） Arctigenin の水酸基の位置に就いて

大 槻 樹 夫

（徳島高等工業学校）

〔昭和 11 年 12 月 4 日受理〕

Resinolacton として現在構造の決定せるものに Hinokinin,⁽¹⁾ (Cubebinolid),⁽²⁾ Tsugalacton,⁽³⁾ (Sulfitlaugenlacton),⁽⁴⁾ Podophyllotoxin⁽⁵⁾ 並びに Pikrophodophyllin⁽⁶⁾ 及び Matairesinol⁽⁷⁾ あり．曩に著者の報告した牛蒡子の一成分 Arctiin⁽⁸⁾ も，この Resinolacton に属せる配糖體であつて，これら Resinolacton は相互に甚だ類似の構造を有するも，これをさらに分類すると Diphenylbutan 系 Lacton と 1-Phenyl-1, 2, 3, 4-tetrahydro-naphthalin 系 Lacton となり．Arctiin は Hinokinin, Matairesinol と共に前者に属し，Tsugalacton, Podophyllotoxin 等は後者に属するものであるが，未だ前者より後者の骨格を誘導せる報告を見ず．只 R. D. Haworth 氏は Matairesinoldimethyläther [I] に氷醋中 Bleitetraacetat を作用させ，脱水素と共に閉環せしめ Phenyl-naphthalin 系のもの，即ち 6, 7-Dimethoxy-1-(3', 4'-dimethoxyphenyl)-naphthalin-2-oxymethyl-3-carbonsäure-lacton [II] 及び 6, 7-Dimethoxy-1-(3', 4'-dimethoxyphenyl)-naphthalin-3-oxymethyl-2-carbonsäurelacton [III] を作ることに成功し，⁽⁹⁾ 著者又 Matairesinol と同一物である Arctigeninmethyläther に就き同様反應を追試し同一結果を得たるは第二報記載の如し．