示し Alpinon より得たる Apoalpinon-dimethyläther と混融するも融點降下なし.

分析 物質	0.0707 g	CO ₂	0.1783 g	H ₂ O	0.0373 g	C%	68.78	H%	5.78
	C ₁₈ H ₁₈ O ₅ としての理論數					„	68.81	„	5.70

2,4,6-Trimethoxy- ω -benzoyl-acetophenon

の ω -メチル化に就て

木 村 雄 四 郎

星 森 雄

(東京・津村研究所)

(昭和 12 年 2 月 5 日受理)

Yushiro Kimura u. Morio Hoshi: Ueber die ω -Methylierung
des 2,4,6-Trimethoxy- ω -benzoyl-acetophenons.

著者等は伊豆縮砂の成分研究第四報及第五報(本誌, 本號)に於て Alpinon の構造式が次式の如く 2-Methyl-3,5-dioxy-7-methoxyflavanon なる事を報告せり.

然るに Alpinon の構造研究の初期に於て Alpinon がジアセタート, デベンゾアート, デメチラートを生成すること, モノオキシム及モノセミカルバツォーンを生成すること, 加里熔融に依りてフロログルチン, 醋酸及安息香酸を生成すること等の事實より或は次式の如き 1,3-デケトン即ち 2,6-Dioxy-4-methoxybenzoyl- ω -methyl-acetophenon を豫想せり.

蓋し 1,3-デケトンに於ける一方のカルボニル基はエノール化し易く従つて屢々モノオキシムを生成することは既に J. Wislicenus u. Wells (A. 386, 850 [1912]), 朝比奈教授, 前田賛郎氏(本誌 53, 548 [昭和 8 年]), K. v. Auwers u. H. Muller (J. pr. 137, 57, 81 [1933]) 等の研究に徴して明かなり.

而して上記構造式に於ては其後の研究に依り Alpinon がアルカリの作用に依り Apoalpinon 及 Izalpinin を生成する等の事實を説明し得ざるのみならず新に上記構造式のデメチルエーテル即ち 2,4,6-Trimethoxy-benzoyl- ω -methyl-acetophenon (Fp. 88~89°) を合成して之を Alpinon-dimethyläther (Fp. 115°) と混融したるに著しく融點降下を示し明かに異物質なることを認めたり。

然れ共此際合成したる 2,4,6-Trimethoxy-benzoyl- ω -methyl-acetophenon, α -Methylchrysin 及 Chrysin-dimethyläther は未だ文獻に記載を見ざるを以て茲に之を報告す。

先づ St. v. Kostanecki u. A. Rózycki 兩氏の α -Aethyl-luteolin の合成法 (B. 34, 3719 [1901]) に従ひ Phloracetophenon-trimethyläther (I) に金屬ナトリウムの存在の下に安息香酸エチルを作用して 2,4,6-Trimethoxy- ω -benzoyl-acetophenon $C_{18}H_{18}O_5$ Fp. 97~98° (II) を得之をヨード水素酸と加熱して Chrysin $C_{15}H_{10}O_4$ Fp. 275° (III) を得たり。而して Chrysin をデメチル硫酸及アルカリにてメチル化したるに Tectochrysin $C_{16}H_{12}O_4$ Fp. 163° を得たる他、新に Chrysin-dimethyläther $C_{17}H_{14}O_4 \cdot 2H_2O$ (V) を合成し得たり。本品は無色針狀結晶 (50% メタノールより) にして Fp. 74° を示し其酒精溶液は過クロル鐵液にて呈色せず。

次に (II) を無水アルコールに溶解しアルカリ性に於てヨードメチルを作用してメチル化したるに 2,4,6-Trimethoxy-benzoyl- ω -methyl-acetophenon $C_{19}H_{20}O_5$ (VI) を合成し得たり。本品を無水アルコールより再結晶したるものは無色柱狀結晶にして Fp. 88~89° を示し又 (VI) をヨード水素酸と熱すれば α -Methylchrysin $C_{16}H_{12}O_4$ (VII) を生成す。本品を 50% 醋酸より再結晶せるものは光輝ある淡黃色微細針狀結晶にして Fp. 256° を示し其酒精溶液は過クロル鐵液にて赤紫色を呈す。今以上の結果を總括して圖示すれば次の如し。

本研究に際し終始御懇篤なる御指導を賜りたる恩師朝比奈教授竝に種々御鞭撻を賜りたる刈米博士に謹みて深厚なる謝意を表す。

實 験 之 部

1) Phloroacetophenon-trimethyläther

Phloroglucin-trimethyläther 5 g をアセチルクロリド 6 g と共に二硫化炭素 25 g に溶解し還流冷却器を附し之に 8 g の昇華性鹽化鐵を徐々に加ふるに發熱し旺んに鹽酸瓦斯を發生しつゝ反應し器の底部に汚褐色油狀物を生成す。一夜放置後二硫化炭素を全く溜去し残留せる黒褐色樹脂狀塊を 3% 鹽酸にて攪拌しつゝ數時間洗滌したるに灰褐色結晶性に變ず、之を濾取し乾燥し次で 40~50% アルコホルにて獸炭を用ひつゝ數回再結晶するに微黃色稜柱狀結晶を得たり。Fp. 100~101°. 文獻記載に一致す。

2) 2,4,6-Trimethoxy- ω -benzoyl-acetophenon

Phloroacetophenon-trimethyläther 4 g を安息香酸エチルに溶解し之に 1.5 g の線狀ナトリウムを加へ水浴上に僅かに加温しつゝ反應せしむ然る時はエステルは徐々に揮散し固結するを以て更に 12 g の安息香酸エチルを加へ温時溶解せしめ室温にて 3 日間放置したる後氷水 200 cc リグロイン 200 cc を加へよく攪拌振盪し水層を分取して更らに濾過し氷片を加へて冷却し醋酸性となし炭酸瓦斯を通するに油狀物質を析出す之を少量のメタノールに振取し更に之を溜去し残渣を眞空乾燥器中に乾燥す。之を初めメタノール次で無水アルコールより數回再結晶したるに Fp. 97~98° の光輝ある無色プリズム様結晶を析出す。收量約 2 g.

分析 物質	0.1145 g	CO ₂	0.288 g	H ₂ O	0.0625 g	C %	68.60	H %	6.10
C ₁₈ H ₁₈ O ₅ としての理論數						„	68.80	„	5.70
メトキシル基の定量 物質	0.1235 g	AgJ	0.276 g	CH ₃ O %		29.51			
C ₁₅ H ₉ O ₂ (OCH ₃) ₃ としての理論數						„	29.62		

本品をヨード水素酸と共に熱して處理したるに Chrysin (淡黃色砂狀晶 Fp. 275°) を得之をヂメチル硫酸及アルカリにてメチル化したるに Tecto-chrysin (淡黃色プリズム板狀晶 Fp. 163°) を得て夫々文獻記載に一致せり。

3) Chrysin-dimethyläther

Chrysin 0.5 g にヂメチル硫酸 10 g を加へ攪拌しつゝ 10% 苛性ナドロン 40 g を滴加し反應せしめたる後弱アルカリ性となし一夜放置したるに黃色結晶塊を析出す。之を濾取して陶土板上に乾燥し次でメタノールに溶解し水を加へて約 50% に稀釋し氷冷したるに無色針狀晶を析出す。Fp. 74°, 收量 0.15 g なり。其酒精溶液は過クロール鐵液に呈色せず。

結晶水の定量	物質	0.1015 g	H ₂ O	0.012 g (トルオール浴にて 4 時間減壓乾燥)	H ₂ O %	11.83				
	C ₁₇ H ₁₄ O·2H ₂ O としての理論數				„	11.32				
分析	物質	0.0895 g	CO ₂	0.236 g	H ₂ O	0.044 g	C %	71.92	H %	5.5
	C ₁₉ H ₁₄ O ₄ としての理論數				„	72.3	„	4.9		

メトキシ基の定量 物質 0.055 g	AgJ 0.0825 g	CH ₃ O %	19.81
C ₁₃ H ₈ O ₂ (OCH ₃) ₂ ·2H ₂ O		„	19.81

4) 2,4,6-Trimethoxybenzoyl-*o*-methyl-acetophenon

2,4,6-Trimethoxybenzoyl-*o*-methyl-acetophenon 0.6 g を無水アルコール 10 cc に溶解し之に 0.56 g の苛性加里をアルコール 10 cc に溶解せるもの 3 cc を注加し次にヨードメチル 0.5 cc を加へ水浴上に約 30 分間煮沸してアルカリ性を呈するに至り之を約 100 cc の冷水中に注加したるに白色乳状を呈す。依つてエーテルに振取り脱水後エーテルを溜去したるに結晶を析出す。之を無水アルコールより再結晶したるに Fp. 88~89° の無色柱状結晶を得たり。

分析 物質 0.1032 g	CO ₂ 0.2635 g	H ₂ O 0.058 g	C % 69.64	H % 6.27
C ₁₉ H ₂₀ O ₅ としての理論数			„ 69.50	„ 6.00
メトキシ基の定量 物質 0.1205 g	AgJ 0.2535 g	CH ₃ O %	27.80	
C ₁₆ H ₁₁ O ₂ (OCH ₃) ₃ としての理論数			„ 28.35	

5) *α*-Methyl-chrysin (3-Methyl-chrysin)

2,4,6-Trimethoxybenzoyl-*o*-methyl-acetophenon 1 g をヨード水素酸 40 g と共に煮沸して脱メチル化し亜硫酸水中にて処理し水洗したる後濾別し乾燥す。之を 50% 醋酸より再結晶したるに Fp. 256° の淡黄色絹絲状光澤ある微細針状結晶を析出す。本品の酒精溶液は過クロール鐵液にて赤紫色を呈す。

分析 物質 0.0844 g	CO ₂ 0.222 g	H ₂ O 0.0361 g	C % 71.74	H % 4.70
C ₁₆ H ₁₂ O ₄ としての理論数			„ 71.60	„ 4.50

甘 草 の 成 分 (第一報)

刈 米 達 夫

野 中 脩

(内務省東京衛生試験所)

(昭和 12 年 2 月 5 日受理)

甘草の甘味成分 Glycyrrhizinsäure に就ては Tschirch und Gauchmann⁽¹⁾, P. Karrer, W. Karrer und J. C. Chao⁽²⁾ 等の研究あり、其の加水分解生成物たる の分子式は Tschirch 等は