UDC 547.517.07

藤田公司：七員環化合物の研究 (第8報*) Dibenzo[*a,c*]cyclohepta-1,3-diene の合成Tadashi Fujita: Studies on Sevenmembered Ring Compounds. VIII.
Synthesis of Dibenzo[*a,c*]cyclohepta-1,3-diene.

(Osaka Research Laboratory, Tanabe Seiyaku Co. Ltd.**)

2-Oxo-2,3,4,4a,6,7-hexahydro-5*H*-dibenzo[*a,c*]cycloheptatriene (II) and 3-oxo-11b-methyl-1,2,3,6,7,11b-hexahydro-5*H*-dibenzo[*a,c*]cycloheptatriene (VI) were reduced with lithium aluminiumhydride to the corresponding alcohols (III and VII) and dehydrogenated to dibenzo[*a,c*]cyclohepta-1,3-dione (IV). The result of these reactions has proved the structure of the product obtained by the Robinson-Mannich reaction of 5-methyl-5,7,8,9-tetrahydro-6*H*-cycloheptabenzen-6-one to be (VI).

(Received April 17, 1959)

第3報¹⁾で 5-methyl-5,7,8,9-tetrahydro-6*H*-cycloheptabenzen-6-one (V) に Robinson-Mannich 反応を実施して 3-oxo-11b-methyl-1,2,3,6,7,11b-hexahydro-5*H*-dibenzo[*a,c*]cycloheptatriene (VI) を合成したことを述べたが、本化合物は 1-methyl-2-tetralone 類の Robinson-Mannich 反応の成績体より類推して (VI) の構造としたが、本報ではその反応位置確認のため Chart 1 に示す如く (VI) より dibenzo[*a,c*]cyclohepta-1,3-diene (IV) を誘導し第3報で述べた構造に間違いのないことを決定した。

著者は第1報²⁾で 6-formyl-6,7,8,9-tetrahydro-5*H*-cycloheptabenzen-5-one (I) の Robinson-Mannich 反応により 2-oxo-2,3,4,4a,6,7-hexahydro-5*H*-dibenzo[*a,c*]cycloheptatriene (II) を合成したが、(II) は無水エーテル中リチウムアルミニウムハイドライドで処理するとアルコール体 (III) を生成する。(III) は 20%パラジウム炭で 330~340° に加熱すると脱水、および脱水素が起つて bp_{0.2} 88~90° の無色飴状物質となる。本物質はドライアイスで冷却すると結晶化し、mp 40~41° となり、氷酢より再結晶すると白色プリズム晶、mp 51~52° となる。その UV 吸収曲線は Fig. 1 に示す如く diphenyl (VIII)³⁾ の吸収を示す。

Fig. 1.
Ultraviolet Spectrum of Dibenzo[*a,c*]-
cyclohepta-1,3-diene
Solvent: EtOH

一方 dibenzo[*a,c*]cyclohepta-1,3-diene については Rapoport⁴⁾ は bp_{0.3} 99~100°, mp 40~41°, mp 54.5~55° (AcOH or aq EtOH), Lettre⁵⁾ は mp 52° と報告している。よつて著者はこれらの恒数、および UV 吸収曲線より同様に dibenzo[*a,c*]cyclohepta-1,3-diene (IV) を得たものと認める。

ついで (V) の Robinson-Mannich 反応で得た (VI) を同様に還元して、アルコール体 (VII) とした後、金

* 第7報：本誌 79, 1202(1959).

** Kashima-cho, Higashiyodogawa-ku, Osaka.

1) 第3報：本誌 79, 1184(1959).

2) 第1報：本誌 79, 748(1959).

3) A. E. Gillam, D. H. Hey: J. Chem. Soc. 1939, 1170.

4) H. Rapoport, R. William: J. Am. Chem. Soc. 71, 1774(1949).

5) H. Lettre: Angew. Chem. 59, 219(1947).

Fig. 2.
Infrared Spectrum of
Dibenzo[*a,c*]cyclo-
hepta-1,3-diene

属セレンと $330\sim 360^\circ$ に加熱すると、脱水、脱水素、脱メチルが起つて $bp_{0.3} 113\sim 115^\circ$ の無色飴状物質を得る。本物質もまたドライアイスで結晶化し $mp 40\sim 41^\circ$ となり、白色プリズム晶 (AcOH), $mp 51\sim 52^\circ$ となり、(I)→(II)→(III)→(IV) より得た結晶と混融するも変化を見ず。また Fig. 2 に示す如く IR スペクトルでも一致を見た。よつて同様に dibenzo[*a,c*]cyclohepta-1,3-diene (IV) が生成したものと認める。

本結果より (V) の Robinson-Mannich 反応によつて得られる成積体は提示の構造 (VI) と認められる。

Chart 1.

組りに臨み終始御指導をいただいた恩師菅沢重彦先生、研究部長藤沢正男博士、大阪研究所長杉本典夫博士に深謝致します。また元素分析を行なわれた依田貞治男、久道富美子の両氏、赤外スペクトルの測定を行なわれた小寺啓司氏に深謝致します。

実験の部

Dibenzo[*a,c*]cyclohepta-1,3-diene (IV) a) $LiAlH_4$ 0.2 g の無水 Et_2O 20 cc の溶液中に (II) 2 g の無水 Et_2O 50 cc の溶液を滴下し、1 時間室温で攪拌後、1 時間煮沸する。常法により過剰の $LiAlH_4$ を分解し、還元体は Et_2O で抽出する。 Et_2O 抽出液は水洗乾燥 (Na_2SO_4) し Et_2O を留去すると残渣は白色結晶となる。収量 2.0 g. $mp 85\sim 100^\circ$ で定量的にアルコール体 (III) を得る。(III) は石油エーテルより再結晶すると白色針状晶、 $mp 103\sim 105^\circ$ となる。原料 (II) $mp 99\sim 100^\circ$ と混融すると $mp 75\sim 80^\circ$ となり融点降下を示す。

ここに得たアルコール体 (III) 1.6 g と 20% Pd-C 1.0 g の混合物を metal-bath 中加熱して行くと約 150° より脱水が起る。徐々に温度を上昇し、 $330\sim 340^\circ$ に 3 時間保つと Gas の発生が終る。冷後、 Et_2O で抽出し、 Et_2O を留去すると赤褐色飴状物を残す。 $bp_{0.3} 88\sim 90^\circ$ で無色飴状物 0.6 g, 41.4% で (IV) を得。本飴状物はドライアイス acetone で冷却すると結晶化、 $mp 40\sim 41^\circ$ 。AcOH より再結晶。白色プリズム晶、 $mp 51\sim 52^\circ$ 。UV $\lambda_{max}^{EtOH} 247 m\mu$ ($\log \epsilon 4.24$)。C₁₅H₁₄ 計算値 C 92.74, H 7.26, 実験値 C 92.42, H 7.39。

b) $LiAlH_4$ 0.25 g の無水 Et_2O 20 cc の溶液中に (VI) 2.5 g の無水 Et_2O 50 cc の溶液を滴下。以後 a) に倣つて処理してアルコール体 (VII) を淡黄色飴状物として 2.5 g を得。定量的。

本アルコール体 (VII) 1.8 g と金属 Se 2 g の混合物を metal-bath 中加熱、約 150° で脱水が始まる。徐々に加熱して $330\sim 350^\circ$ で 2 時間、続いて $350\sim 360^\circ$ で 1 時間保つと Gas の発生が終る。冷後 Et_2O で抽出し、抽出液は希アルカリ、水の順で洗い乾燥後 Et_2O を留去し蒸留。 $bp_{0.5} 113\sim 115^\circ$, 0.8 g (52.3%) で (IV) を得。

mp 40~41°, 白色プリズム晶 (AcOH), mp 51~52°. $C_{15}H_{14}$ 計算値 C 92.74, H 7.26, 実験値 C 92.49, H 7.25.
a) および b) で得た結晶は混融するも変化を認めず, また IR スペクトルも同一吸収曲線を描く.

田辺製薬株式会社大阪研究所

UDC 633.88 : 582.736 :

三橋 博, 住田哲也, 彦坂貞子: 甘草の栽培研究 (第1報)

Hiroshi Mitsuhashi*, Tetsuya Sumita**, and Teiko Hikosaka*: Cultivation of Licorice. (1).

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Hokkaido*, Hokkaido National Agricultural Experiment Station**)

In order to examine the possibility of cultivating licorice in Hokkaido, *Glycyrrhiza echinata*, *G. uralensis*, and *G. glabra* were cultivated since 1955, and the state of growth and seeding were observed. The plants harvested in 1958 were examined for the content of extract and glycyrrhizin. It was found from the state of growth and content of glycyrrhizin that it is possible to cultivate licorice in cold area.

(Received April 20, 1959)

甘草は古来薬用として広く使用され, 現在では食品, 医薬, 工業原料として需要が多い. かつて長野県で栽培が試みられたが, 現在はすべて輸入に依存し, 昭和 32 年度では 977 トン (甘草 871 トン, エキス 126 トン) による. 北海道における新工芸作物として本道における適応性, 特性調査, 品種改良, 栽培法の改善等の試験および Glycyrrhizin の定量につき現在迄に得られた結果を報告する.

本研究にあたり種々御配慮を賜わった北海道生産農業協同組合連合会並びに丸善化成株式会社に対し深謝する. また glycyrrhizin の結晶を分与せられた羽田榮彦氏に謝意を表する.

実 験 の 部

供試材料および方法 使用せる種子は次の 4 種である.

- 1) *Glycyrrhiza echinata* L. 北海道農業生産連合会より入手.
- 2) *G. uralensis* L. 1953 年蒙古産種子 (細胞生死検定) および丸善化成株式会社より入手.
- 3) *G. glabra* L. ハンブルグ植物園および日本新薬札幌工場植物研究室より入手.
- 4) 東北産甘草 中国より輸入原草および種子 (学名未決定).

栽培試験は次の如く行なつた.

試験場所: 農林省北海道農業試験場. 土質: 沖積土. 施肥量 (反当り kg). 魚粕 18.75, 過磷酸石灰 22.50, 硫酸 11.25, 硫酸カリ 7.50, 堆肥 1,125 (初年度のみ). 畦幅株間 60×60 cm. 播種期 1, 2 は 1955 年 5 月 18 日, 3 は 1955 年 5 月 25 日.

試験結果 1. *G. echinata* は Table I のような生育経過を示した. 積雪下における越冬による枯死株はなかつた. 花器は播種後 2 年目より着生し, 7 月下旬淡黄色の蝶形花を開き, 秋季莢を結ぶ. 莢および種子についての調査結果は Table II, III の通りである (種子の測定は 30 個体の平均値である). 種子の増殖率が高い. 3 年株についての根部調査は Table IV に示される.

Table I. Growth of Plant (*G. echinata*, 1955~1956)

Date	Height of plant (cm.)	Number of branches per plant	Number of stems per plant
IX 25, 1955	62	55	—
IX 30, 1956	158	128	10

* Kita 12-jo, Nishi-5-chome, Sapporo, Hokkaido.

** Kotoni, Sapporo, Hokkaido.