UDC 547.972.2/.3.02 : 582.475

244. 刈米達夫, 河野信助, 三浦博史: 松柏類および近縁植物の成分 (第 35 報*)

コウヤマキ葉のフラボノイド Sciadopitysin の構造研究 (6**). メタノール

性水酸化バリウムによる Sciadopitysin Trimethyl Ether の分解

Tatsuo Kariyone, Nobusuke Kawano, and Hiroshi Miura: Chemical Constituents of the Plants of Coniferae and Allied Orders. XXXV. Studies on the Structure

of Sciadopitysin, a Flavonoid from the Leaves of *Sciadopitys verticillata*

SIEB. et ZUCC. (6). Degradation of Sciadopitysin Trimethyl Ether

in Methanolic Barium Hydroxide Solution.

(National Hygienic Laboratory,** and Pharmaceutical Faculty, University of Nagasaki****)

Decomposition of sciadopitysin trimethyl ether by boiling in methanolic barium hydroxide solution afforded xanthoxylin, anisic acid, and a substance B, all of which were isolated in fair yield. This fact would be difficult to explain by the structure (I) assumed for sciadopitysin proposed earlier¹⁾ and a new formula (II) was proposed for its trimethyl ether. It was considered that the substance B is a biphenyl derivative (III).

(Received March 2, 1959)

本研究 (4)¹⁾ において, sciadopitysin trimethyl ether をエタノール性水酸化カリウムで分解してアニス酸, *p*-methoxyacetophenone, xanthoxylin, 2,4-dimethoxy-6-hydroxybenzoic acid, mp 227° のフェノールケトン $C_{19}H_{20}O_6$ (物質 A) 及び mp 294°(decomp) のフェノールカルボン酸 $C_{18}H_{18}O_7$ (物質 B) を得たことを報告し, 物質 A および B はそれらの諸性質から desoxybenzoin 誘導体であろうと予想した. しかし物質 A に推定された 2-hydroxy-3-acetyl-4,6,4'-trimethoxydesoxybenzoin を合成して物質 A と比較したが一致しなかった²⁾. したがって再び sciadopitysin trimethyl ether の分解を試み, 分解剤として水酸化バリウムを用いた.

sciadopitysin trimethyl ether を多量の *N* 水酸化バリウム メタノール溶液と長時間煮沸分解してかなりの好収量でアニス酸, 物質 B および xanthoxylin を分離することが出来た. しかし苛性カリ分解のときと異なり *p*-methoxyacetophenone, 物質 A および 2,4-dimethoxy-6-hydroxybenzoic acid を捕捉することは出来ず, たとえこれらを生成していたとしてもその量は極めて僅少であると考えられた. しかも前三者の収量は水酸化カリウム分解のときの 3~5 倍に相当し, この三物質の分子式合計から水 4 mol を引去れば $C_{36}H_{30}O_{10}$ となり, これは sciadopitysin trimethyl ether の組成に一致する. いま逆にこの仮定にしたがつて sciadopitysin trimethyl ether 1.0 g が 4 mol の水をとつて加水分解をうけ三物質になつたとすれば, 理論生成量はアニス酸 244 mg, 物質 B 556 mg および xanthoxylin 315 mg となる. バリット分解液から分解物をそれぞれ分離定量することは困難であるが, 実験の部記載の分離操作によつて得られる粗結晶量 (2 回の平均値, カッコ内は理論量に対する百分率) はアニス酸 200 mg (82%), 物質 B 388 mg (70%) および xanthoxylin 213 mg (68%) であり, このほか xanthoxylin の一部はアニス酸再結晶母液からも検出されているので, この仮定にはかなりの実験的根拠があるものと考えられる.

著者等のうち河野¹⁾ は先に sciadopitysin に対して仮想式 (I) を提出してその分解反応の説明を試みた. そのとき (I) 式におけるイソフラボン核の分解によつて 2,4-dimethoxy-6-hydroxybenzoic acid が生成し,

* 第 34 報: 投稿中

** 松柏類および近縁植物の成分 第 31 報 (5): 本誌 79, 382(1959).

*** Tamagawa 2-chome, Yoga-machi, Setagaya-ku, Tokyo.

**** 863 Showa-machi, Nagasaki.

1) 河野: 本誌 76, 457(1956).

2) 刈米, 河野, 前山: 本誌 79, 382(1959).

xanthoxylin はフラボン核の分解によつてすなわち物質 A がさらに分解をうけて生成するものと考えていた。しかし xanthoxylin の生成量から考えても (I) 式によつてパリット分解の結果を説明することは不可能である。したがつて xanthoxylin を生成するためにはもはやイソフラボン核の存在を推定することは困難となり、その代りにフラボン核を考え、その側フェニル基において第二のフラボン核と結合している様に推論せざるを得ない。著者等はこの考え方に基づいて (I) 式を改め、sciadopitysin trimethyl ether に対して新しく (II) 式を仮定し、これが水酸化バリウムによつて点線のところから分解して xanthoxylin, 物質 B およびアニス酸を生成するものと推定する。この場合物質 B はビフェニル誘導体 (III) となるが、物質 A および B の構造についてはさらに次報で詳論することとする。

終りに本研究に対して御便宜を与えられた長崎大学薬学部長高取治輔教授ならびに元素分析担当の同部太田久子嬢に感謝する。また本研究費の一部は昭和 33 年度文部省科学研究費によつたことを併記し謝意を表する。

実験の部

Ba(OH)₂ による Sciadopitysin trimethyl ether の分解 (同一条件で 2 回行ない、各回の収量を記す). sciadopitysin trimethyl ether 1.0 g, *N*-MeOH 性 Ba(OH)₂ 600 cc (Ba(OH)₂·8H₂O 95 g を MeOH に溶解して 600 cc とする) の混合物を水浴上に 20 時間煮沸還流させると、物質は次第に溶解して黄色乃至橙黄色の溶液となる。反応後常圧で MeOH 約 300 cc を留去し残渣に水 400 cc を加えて減圧下に濃縮を続ける。内容約 400~450 cc となつたときはなほだしく発泡しはじめるので蒸留を止め温時濾過し残渣を温湯 50 cc で洗うと不溶分は殆んど BaCO₃ であるがこれを dil HCl に溶解しついで水洗乾燥すると樹脂様物質少量 (50; 55 mg) を得。濾洗液 (450~500 cc) に徐々に conc HCl (40~45 cc) を加えて酸性とし一夜放置する。析出した結晶性沈殿物を濾取水洗 (濾洗液を fil. 1 とする) 乾燥後 (770; 720 mg) 5% NaHCO₃ 水溶液 40 cc 中に投じ 40~50° の水浴中で暫時加温攪拌した後放冷する。不溶部分を濾取水洗乾燥し (cryst. 1 とする。205; 220 mg) 濾洗液を HCl 酸性にすると白色沈殿を生ずる。これを濾取水洗 (fil. 2) 乾燥後 (545; 490 mg) 少量の EtOH と暫時加温放冷し不溶分を再び濾取、EtOH で洗浄乾燥。 (cryst. 2, 400 mg, mp 275~285°; 375 mg, mp 278~286°) EtOH 母洗液から溶剤を留去し乾燥すると褐色結晶性残渣を得。 (cryst. 3, 130; 110 mg)

アニス酸 fil. 1 および 2 を合わせて Et₂O で 3 回抽出し、Et₂O 層を合わせ Na₂SO₄ で乾燥後 Et₂O を留去すると褐色結晶性物質を残す。 (180; 220 mg) これを cryst. 3 と合わせ約 30 cc の希 EtOH から再結晶すると淡褐色針状晶を析出。 (195 mg, mp 165~178°; 205 mg, mp 160~175°) 母洗液 (fil. 3) は白濁し放置すれば汚褐色無晶形沈殿物を生ず。Fe 反応黒褐色。結晶をさらに希 EtOH から再結晶し mp 178~180°。本品をアニス酸と混融して融点降下を認めず。

物質 B cryst. 2 を前報³⁾ 記載の通り methyl ether とし EtOH から再結晶して mp 202~204°(decomp) の結晶を得。 (375; 360 mg) 本品を物質 B の mono methyl ether と混融して融点降下せず。

Xanthoxilin cryst. 1 を 95% EtOH 20 cc に溶解し、これを攪拌しながら 2,4-dinitrophenylhydrazine 330 mg を含有する 2N HCl 飽和溶液 (約 75 cc) 中に滴下す。以下 Iddles 等の定量法⁴⁾ にしたがって 2,4-dinitrophenylhydrazone を得。 (380; 345 mg). これを AcOEt から再結晶して mp 227~228° の赤色針状晶を得。 (195; 185 mg) C₁₆H₁₆O₇N₄ (xanthoxilin 2,4-dinitrophenylhydrazone) 計算値 C 51.06, H 4.29, N 14.89. 実験値 C 50.78, H 3.87, N 14.78. 本品を別に合成せる xanthoxilin 2,4-dinitrophenylhydrazone mp 228° と混融して融点降下せず。 fil. 3 を Et₂O で 3 回抽出し Et₂O 層を集め水洗後乾燥 Na₂SO₄ で脱水し Et₂O 留去残渣を 95% Et₂O 5 cc に溶解し、これを 2,4-dinitrophenylhydrazine 75 mg を含有する 2N-HCl 飽和溶液 (約 17 cc) 中に加える。以下前記同様に処理し粗結晶 (25; 25 mg) を得。 AcOEt から再結晶後 mp 224~226° (各約 5 mg). 本品を xanthoxilin 2,4-dinitrophenylhydrazone と混融、降下せず。

国立衛生試験所, 長崎大学薬学部

4) 船久保: “有機化合物確認法” 第2版上巻 363(1954) 養賢堂.

UDC 547.517.07

245. 藤田公司, 河津光高, 綾田 渙: 七員環化合物の研究 (第3報¹⁾)

Benzocycloheptenone 類の Robinson-Mannich 反応 その 3

3-Oxo-11b-methyl-1,2,3,6,7,11b-hexahydro-5H-
dibenzo[*a,c*]cycloheptatriene の合成

Tadashi Fujita, Mitsutaka Kawazu, and Akira Ayata: Studies on Seven-membered Ring Compounds. III. Robinson-Mannich Reaction to Benzocycloheptenones

(3). Synthesis of 3-Oxo-11b-methyl-1,2,3,6,7,11b-hexahydro-5H-
dibenzo[*a,c*]cycloheptatriene.

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

In order to synthesize compounds possessing a dibenzocycloheptene ring, the Robinson-Mannich reaction was found to be applicable to the synthesis of steroids and 3-methylbenzocyclohepten-4-one was synthesized. Robinson-Mannich reaction of this ketone compound afforded 3-oxo-11b-methyl-1,2,3,6,7,11b-hexahydro-5H-dibenzo[*a,c*]cycloheptatriene.

(Received March 2, 1959)

第1報および第2報¹⁾において、colchicine の分解物である colchinel methyl ether の母核たる dibenzocycloheptene 環を合成する目的で benzocycloheptenone に Robinson-Mannich 反応を応用して、2-oxo-2,3,4,4a,6,7-hexahydro-5H-dibenzo[*a, c*]cycloheptatriene 類を合成した。そこで本報においてはステロイド合成法として Robinson-Mannich 反応が応用されているのに着目し、benzocycloheptenone の methyl ketone 型のものについて本反応を試み dibenzocycloheptene 環の合成を行なった。

methyl ketone 体としては、benzocyclohepten-3-one から誘導される 3-methylbenzocyclohepten-4-one (V) を用いた。

(I) より (V) を誘導する方法としては、Schofield等²⁾ が 3-methylbenzocyclohepta-1,3-diene に perbenzoic acid を作用して合成しているがその詳細は不明である。しかしながら従来より 1-tetralone 体より 1,2-dihydro-

* Kashima-cho, Higashiyodogawa-ku, Osaka.

1) 第1報: 本誌 79, 748(1959); 第2報: 本誌 79, 752(1959).

2) T. A. Craff, K. Schofield: Chem. Ind. (London) 1958, 102.