UDC 547.473.2.07

桑山良像：γ-ブチロラク톤の利用研究(第3報^{*1}) 2-メチル-4,5-ジヒドロ
3-フランカルボン酸メチルの Pechmann 反応

Yoshikata Kuwayama: Studies on Making Use of γ-Butyrolactone. III.
Pechmann's Reaction of Methyl 2-Methyl-4,5-dihydro-
3-furancarboxylate.

(Pharmaceutical Faculty, University of Nagasaki^{*2})

Condensation of 2-methyl-3-methoxycarbonyl-4,5-dihydrofuran (II), obtained by the rearrangement reaction of acetobutyrolactone, and phenols in 80% sulfuric acid with phosphoryl chloride was examined and the products obtained were found to be identical with the condensates of acetobutyrolactone by the Pechmann reaction reported in the preceding paper¹⁾. From this fact, the dihydrofuran ring in (II) reacts as enol-ether in the present reaction and that the cleavage of furan ring precedes in this reaction.

(Received February 8, 1960)

先に著者は、アセトブチロラクトンがフェノール類と縮合して、4-メチル-3-(2-ヒドロキシエチル) クマリン誘導体を生ずる事を報告した¹⁾が、さらに 2-メチル-4,5-ジヒドロ-3-フランカルボン酸メチルについて、同様の実験を行なった。

2-メチル-4,5-ジヒドロ-3-フランカルボン酸メチル (II) は、アセトブチロラクトンから、F. Korte 等の方法²⁾で合成したもので、その構造上、フェノール類との縮合により、クロモン核の生成も考えられるが、80%硫酸またはオキソ塩化リンを縮合剤として行なった結果は、いずれも、アセトブチロラクTONの Pechmann 反応と同一の成績体を得た。このことから、2-メチル-4,5-ジヒドロ-3-フランカルボン酸メチルは、本実験において、ジヒド

ロフラン核はエノールエーテルとして反応し、フラン環の開裂が優先すると考えられる。

なお著者は、α-ホルミル-γ-ブチロラクTON、およびこれからえられる 4,5-ジヒドロ-3-フランカルボン酸メチル³⁾についても、硫酸、オキソ塩化リン、ポリリン酸を用いて同様の実験を行なったが、縮合成績体を分離することは出来なかつた。

実験の部

(II) とレゾルシンとの 80% H₂SO₄ による縮合 (II) の 0.7 g, レゾルシン 0.5 g をよく混和し、氷冷しつつ攪拌下に、冷 80% H₂SO₄ 5 cc を滴下する。一夜放置後氷水で希釈し、暫く室温に放置すると結晶が析出する。MeOH で再結晶すると、無色針晶 mp 225~228° を得る。このものは、アセトブチロラクTONから得た 3-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-7-hydroxycoumarin と混融して、融点の降下を認められない。

(II) と α-ナフトールとの 80% H₂SO₄ による縮合 (II) の 0.5 g, α-ナフトール 0.5 g を氷浴上に攪拌し、冷 80% H₂SO₄ 5 cc を滴下する。一夜放置後、水浴上に 20 min 加熱し、冷後氷水中に注入すると、油状物が

*1 “2,3-ジヒドロフロ[2,3-*b*]キノリンの一新合成法” (本誌 79, 124(1959)) を第1報, “アセトブチロラクTONの Pechmann 反応” (本誌 80, 913(1960)) を第2報とする。

*2 Showa-machi, Nagasaki.

1) 桑山: 本誌 80, 913(1960).

2) F. Korte, H. Machleidt: Chem. Ber. 90, 2137(1957).

3) *Idem*: *Ibid.* 88, 1684(1955).

析出し、暫時放置すると結晶化する。これを濾取しベンゼンで再結晶を繰返すと、柱状晶 mp 163~164°を得る。これはアセトブチロラクトンから得た α -(2-hydroxyethyl)- β -methyl-1-hydroxy-2-naphthaleneacrylic acid δ -lactone と混融して、融点降下を認められない。

(II) とレゾルシンとの POCl_3 による縮合 (II) の 0.7 g, レゾルシン 0.5 g を、無水ベンゼン 15 cc にとかし氷冷下に POCl_3 1 cc を加える。よく混和してから水浴上に 1.5 hr 還流後放冷する。後氷上に分解して、析出物を濾取する。これを EtOAc で再結晶すると mp 184~186° の物質をうる。このものは、アセトブチロラクトンからえた 3-(2-chloroethyl)-4-methyl-7-hydroxycoumarin と混融して、融点降下を認められない。

終りに臨み御指導を戴いた小林五郎教授に謝意を表します。

長崎大学薬学部

UDC 547.972.2/.3 : 582.475

高橋三雄, 伊藤徳三, 水谷昭彦, 磯井広一郎: 松柏類植物葉中フラボノイドおよび
スチルベノイドの分布について (松柏類および近縁植物の成分 第 43 報^{*1})

Mitsuo Takahashi, Tokuzo Ito, Akihiko Mizutani, and Koichiro Isoi: Chemical
Constituents of the Plants of Coniferae and Allied Orders. XLIII. Distribution
of Flavonoids and Stilbenoids of Coniferae Leaves.

(Faculty of Pharmacy, Kyoto University^{*2})

Methanol extract of over 100 kinds of Coniferae plants was examined by paper chromatography for the presence of flavonoids and stilbenoids, and it was found that quercetin and kaempferol were distributed widely in this family. Myricetin, isorhamnetin, and taxifolin were detected and these were assumed to be present mainly as a glycoside. It was also confirmed that resveratrol is distributed in some of the *Picea* and *Abies* spp.

(Received February 9, 1960)

松柏類植物の成分については従来、臘、二重分子フラボノイド、リグノイド、アルカロイド、テルペノイド等の他、単分子フラボノイド、スチルベノイド等の研究が知られている。

Erdtman¹⁾ により *Pinus silvestris* L. の心材から pinosylvin および pinosylvin monomethyl ether が分離されて以来、Erdtman および Lindstedt 等²⁾ により *Pinus* 属の心材成分研究がなされ、殊に Lindstedt³⁾ は *Pinus* 属の心材フェノール性成分につきペーパークロマトグラフィー (以下 PPC と略) を行なつた結果、各種フラボノイド、スチルベノイドの成分分布を明らかにした。その後、幡⁴⁾ は本邦産の *Pinus* 属数種につき PPC を行ない、フェノール性成分を検出し、Hergert 等⁵⁾ は *Pseudotsuga Menziesii* MIBB. 他数種の松柏類植物につき、taxifolin-3'- β -glucoside および quercetin-3'- β -glucoside の分布を、長谷川等⁶⁾ は二重分子フラボン ginkgetin の分布の研究をそれぞれ PPC により試み、さらに沢田⁷⁾ は *Pinus* 属植物葉部のフェノール性成分を検討した結果、葉部と心材部とは異なつたフラボノイドを含有することを推定している。

著者等は松柏類植物葉部のフェノール性成分、主として単分子フラボノイドおよびスチルベノイドの分布につ

*1 本研究は、刈米達夫^{*3}: 松柏類および近縁植物の成分 (Tatsuo Kariyone: Chemical Constituents of the Plants of Coniferae and Allied Orders) の一部である。第 42 報 高橋, 伊藤, 水谷: 本誌 80, 782 (1960)。

*2 Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

*3 National Hygienic Laboratory: Tamagawa-yoga-machi, Setagaya-ku, Tokyo.

1) H. Erdtman: Ann. 539, 116(1939).

2) G. Lindstedt, A. Misiorny: Acta Chem. Scand. 5, 121(1951); G. Lindstedt: Ibid. 5, 128(1951).

3) G. Lindstedt: Ibid. 4, 448(1950).

4) 幡, 十河: 日本林学会誌 36, 8(1954).

5) H. L. Hergert, O. Goldschmid: J. Org. Chem. 23, 700(1958).

6) 長谷川, 中村, 鶴野: 日本林学会誌 37, 488(1955).

7) 沢田: 未発表。