H 5.38.

1-Phenyl-3-(4-hydroxyphenyl)-1-propyn-3-one (XII) (XIII) 4.54 g を精製 Me_2CO 600 cc にとかし活性 MnO_2 細粉 45.4 g を加え室温に 3 hr 攪拌酸化後 MnO_2 を濾去し, MnO_2 は Me_2CO で洗い洗液を濾液に合併後水浴上で Me_2CO を留去. 残渣を aq MeOH より再結晶し mp 142° の無色板状晶 2.93 g (65%) を得. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 3240 (OH), 2210 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1633 ($-\text{CO}-$) cm^{-1} . UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ mp (ϵ) 225 (17200), 319.5 (23200). $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$ 計算値 C 81.06, H 4.54, 実験値 C 81.06, H 4.33.

1,5-Diphenyl-3-(4-hydroxyphenyl)pyrazole (XIV) (XII) 0.52 g を 99% EtOH 4 cc にとかし phenylhydrazine 0.51 g を加え, つぎに蒸留水少量を加えた後 AcOH 2 滴を滴下し水浴上に 15 min 加温後放冷し析出する結晶を濾取し aq EtOH より再結晶すると mp 230° の無色針状晶 0.49 g (68%) を得. IR スペクトルに $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 吸収, $-\text{NH}-$ 吸収を示さず $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ 計算値 C 80.75, H 5.16, N 8.97, 実験値 C 80.84, H 5.28, N 8.98.

終始御鞭撻を頂いた研究部長松居宗俊氏, 原稿の御校閲を頂いた津田恭介教授, 御指導を頂いた研究室長岩井一成博士に深謝する. また吸収スペクトル測定に関しては進藤英世, 甘粕 治, 肥後崎隆行, 樋口速雄の諸氏に, 元素分析に関しては小野江敏浩, 古河千鶴, 大塚弘子の諸氏に感謝する.

三共株式会社高峰研究所

UDC 547.538.2.07:547.814.5

71. 岡島 稔太郎: アセチレン系化合物の研究 (第 11 報^{*1})

閉環反応 その 1 フラボン類の新合成法について

Yakutaro Okajima: Studies on Acetylenic Compounds. XI.

Ring Closure. (1). The New Synthesis of Flavones.

(Takamine Research Laboratory, Sankyo Co., Ltd.^{*2})

1-Phenyl-3-(2-hydroxyphenyl)-, 1-(4-methoxyphenyl)-3-(2-hydroxyphenyl)-, and 1-(4-methoxyphenyl)-3-(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)-1-propyn-3-ol were prepared and their oxidation with manganese dioxide gave the corresponding ketones, 1-propyn-3-ones. Application of polyphosphoric acid to these acetylenic ketones in glacial acetic acid afforded the corresponding flavones, i.e. flavone, 4'-methoxyflavone, and 7,4'-dimethoxyflavone. Application of sodium hydroxide to the warm ethanolic solution of the acetylenic ketones resulted in the formation of corresponding benzylidene-coumaranone compounds, i.e. 2-benzylidene-, 2-(4-methoxybenzylidene)-, and 2-(4-methoxybenzylidene)-6-methoxycoumaran-3-ones.

(Received July 15, 1959)

著者は前報^{*1}において phenyl phenylpropiolate (I) を tetrachloroethane 中に塩化アルミニウムと加熱して Fries 転位を行ない反応物を処理して flavone (III) を単離し得ることを報告し, その際の反応経路として次式の如く中間に 1-phenyl-3-(2-hydroxyphenyl)-1-propyn-3-one (II) を推定した.

著者は別途に (II) を合成した. すなわち 1-phenyl-3-(2-hydroxyphenyl)-1-propyn-3-ol (IV) の二酸化マンガ酸化で (II) を合成したが, この際 二酸化マンガ酸化を短時間 (たとえば 1~3 時間) に完了させるときは mp $65\sim 66^\circ$ の黄色針状晶としてアセチレンケトン体 (II) のみを得るが, 長時間にわたって酸化を行なうときは反応生成物を hexane にて分別結晶することにより, 前記のアセチレンケトン (II) 以外に flavone (III), mp

*1 第 10 報: 本誌 80, 318(1960).

*2 Nishi-shinagawa, Shinagawa-ku, Tokyo.

98~99° および mp 110° の淡黄色板状晶を得る。これは文献¹⁾に記載されたる Friedländer の方法にて合成した 2-benzylidenecoumaran-3-one (V) と同一物なることを混融により確認。しかし IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 1715 (-CO-), 1658 (>C=CH-) cm^{-1} , UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ (ϵ) 244 (11500), 255 (11000), 306 (sh) (16800), 317 (19300), 375 (19000) を示し、これも合成品のそれと全く一致した。元素分析値は $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$ に一致する。

以上の事実より (II) の閉環は可成り容易なものと考えられる。以前に Seka, Porsche²⁾ は phloroglucinol に塩化アルミニウムの存在で phenylpropioloyl chloride を作用させた後反応生成物を単離し、高度真空蒸留に付し少量ながら 5,7-dihydroxyflavone を得ているが、著者は (II) をベンゼン溶液中塩化アルミニウムと 70° に 1 時間、3 時間、9 時間加温したが目的とする flavone (III) は得られなかつた。しかるに (II) のエタノール溶液

に冷時希水酸化ナトリウム溶液を加えて放置すると (III) と (V) の混合物を生成するが、温時では主として (V) を生成することを見出した。さらに (II) を氷酢酸にとかし、polyphosphoric acid を作用すると flavone (III) のみを生成することを知り以下に示す如く若干の誘導体を合成した。

原料ケトン (II), (VII), (XI) の合成 salicylaldehyde に phenylacetylene あるいは *p*-methoxyphenylacetylene をグリニヤ法あるいは NaNH_2 法で縮合させるとそれぞれ 1-phenyl-3-(2-hydroxyphenyl)-1-propyn-3-ol (IV) あるいは 1-(4-methoxyphenyl)-3-(2-hydroxyphenyl)-1-propyn-3-ol (VI) を生成する。また 2-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde に *p*-methoxyphenylacetylene を LiNH_2 法で反応させると 1-(4-methoxyphenyl)-3-(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)-1-propyn-3-ol (X) を生成する。(IV), (VI), (X) はいずれも文献に記載のない新物質であるが、(IV) は mp 86° の無色針状晶で IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 3333 (OH), 2242 ($\text{-C}\equiv\text{C-}$) cm^{-1} , UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 242.5 m μ (ϵ 21700)。元素分析値は $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$ に一致する。(VI) は mp 90° の無色針状晶で IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 3378 (-OH), 2232 ($\text{-C}\equiv\text{C-}$) cm^{-1} , UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 255.5 m μ (ϵ 23400)。元素分析値は $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$ に一致する。(X) は結晶し難く単一物質として取出し難いので粗反応混合物のまま、直ちに次ぎの酸化に使用した。以上のアセチレンアルコールはいずれも精製アセトンにとかし活性 MnO_2 にて酸化を行なうときは、それぞれ対応するアセチレンケトン体を好収量に生成する。これらのアセチレンケトン体 (II), (VII), (XI) も文献に記載のない新物質である。すなわち (IV) からは 1-phenyl-3-(2-hydroxyphenyl)-1-propyn-3-one (II) を得る。(II) は mp 65~66° の黄色針状晶で IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 3096 (-OH), 2217 ($\text{-C}\equiv\text{C-}$), 1629 (-CO-) cm^{-1} . UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ (ϵ) 281 (sh) (13700), 307.5 (19200), 353 (7800) で元素分析値は $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$ に一致する。次ぎに (VI) からは 1-(4-methoxyphenyl)-3-

1) J. Gripenberg: Acta Chem. Scand. 7, 1323(1953); C. Friedländer, G. Neudörfer: Ber. 36, 1077 (1887); N. Auwers: Ann. 405, 287(1914).

2) R. Seka, G. Porsche: Monatsh. 69, 284(1936).

(2-hydroxyphenyl)-1-propyn-3-one (VII) を得る. (VII) は mp 80° の黄色針状晶. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$ 3050 ($-\text{OH}$), 2206 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1631 ($-\text{CO}-$) cm^{-1} . UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu$ (ϵ) 239 (14700), 274 (9900), 329.5 (20900). 元素分析値は $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$ に一致する. 次ぎに (X) を含む粗反応混合物を MnO_2 酸化後精製すると 1-(4-methoxyphenyl)-3-(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)-1-propyn-3-one (XI) を得る. (XI) は mp $119\sim 120^\circ$ の黄色針状晶で IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 2201 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1630 ($-\text{CO}-$) cm^{-1} . UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu$ (ϵ) 239 (15900), 356 (27400). 元素分析値は $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$ に一致する.

Flavone 閉環 アセチレンケトン体を氷酢酸にとかし polyphosphoric acid 多量を加えて暫時蒸気浴上加温後水中に注ぎ, 析出する絮状沈殿を沝取, 水, 希重炭酸カリウム, 水の順に洗い適当な溶媒で再結晶する. (II) からは flavone (III), mp 99° を得る. 収量 95%. 標準品³⁾ に一致する. (VII) からは 94% の収率で 4'-methoxyflavone (VIII)⁴⁾ を得る. mp 158° の淡黄色針状結晶. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 1650 ($-\text{CO}-$), 1621 ($>\text{C}=\text{CH}-$) cm^{-1} (OH , $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 吸収なし). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu$ (ϵ) 254.5 (12400), 317 (28500). 本品の元素分析値は $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$ に一致する. 同様に (XI) からは 7,4'-dimethoxyflavone⁵⁾ (pratol monomethyl ether) (XII) を mp 149° の無色針状晶として得る. 収率 59%. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 1650 ($-\text{CO}-$), 1629 ($>\text{C}=\text{CH}-$) cm^{-1} (OH , $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 吸収なし). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu$ (ϵ) 228.5 (22400), 254.5 (12500), 321 (30200). 本品の元素分析値は $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$ に一致する.

2-Benzylidenecoumaran-3-one 閉環 アセチレンケトン体を温エタノールにとかし希水酸化ナトリウムを加え時々振盪加温して一夜放置し, 水を加えて冷却後析出する結晶を沝取り水洗後適当な溶媒より再結晶する. こうして (II) より 2-benzylidenecoumaran-3-one (V)¹⁾ を得る. mp 110° の淡黄色板状晶. 収量 70%. 同様に (VII) から 2-(4-methoxybenzylidene)coumaran-3-one (IX)⁴⁾ を得る. mp 139° の淡黄色針状結晶. 収量 91%. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 1704 ($-\text{CO}-$), 1653 ($>\text{C}=\text{CH}-$) cm^{-1} (OH , $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 吸収なし). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu$ (ϵ) 256 (14400), 325 (20500), 395 (10000), 405 (10200). 本品の元素分析値は $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$ に一致する. 同様に (XI) からは 2-(4-methoxybenzylidene)-6-methoxycoumaran-3-one (XIII)⁶⁾ を得る. mp 134° の無色針状晶. 収量 60%. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 1709 ($-\text{CO}-$), 1650 ($>\text{C}=\text{CH}-$) cm^{-1} (OH , $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 吸収なし). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu$ (ϵ) 229 (19000), 247.5 (13000), 325

Fig. 1.

Infrared Absorption Spectra of Flavones and 2-Benzylidenecoumaran-3-ones

(III) : $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$ (VIII) : $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CH}_3\text{O}-$ (XII) : $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3\text{O}-$ (V) : $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$ (IX) : $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CH}_3\text{O}-$ (XIII) : $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3\text{O}-$

3) S. Ruhemann : Ber. 46, 2192(1913).

4) K. v. Auwers, L. Anschütz : Ber. 54, 1558(1921).

5) J. Tambor : Ber. 49, 1710(1916); N. Anand, K. Venkataraman : Proc. Indian Acad. Sci. 26A, 279(1947) (C. A. 42, 6811c(1948)).

6) T. B. Panse, R. C. Shah, T. S. Wheeler : J. Univ. Bombay 19, III, 83(1941) (C. A. 36, 45077(1942)).

(27200). 本品の元素分析値は $C_{17}H_{14}O_4$ に一致する.

赤外部吸収スペクトルの比較 flavone 体 (III), (VIII), (XII) と benzylidenecoumaranone 体 (V), (IX), (XIII) の赤外部吸収スペクトルを比較すると Fig. 1 の如くで flavone 体においてはカルボニル吸収が 1647 または 1650 cm^{-1} に強く, $>C=CH-$ 吸収は 1621 または 1629 cm^{-1} に微かにあらわれるが, 一方 benzylidenecoumaranone 体においてはカルボニル吸収は 1710 cm^{-1} の近傍にやや強く, $>C=CH-$ 吸収は 1655 cm^{-1} の近傍に極めて強くあらわれる.

実験の部

1-Phenyl-3-(2-hydroxyphenyl)-1-propyn-3-ol (IV) 無水 Et_2O 200 cc 中にて Mg 7.576 g および $EtBr$ 41.42 g より常法で $EtMgBr$ を作る. これに phenylacetylene 38.76 g の無水 Et_2O 溶液 220 cc を防湿, 還流, 攪拌下に 1.5 hr を要して滴下し, さらに無水 Et_2O 100 cc を加えて 2.5 hr 還流下に攪拌する. ついでドライアイス・ Me_2CO 浴に浸し反応混合物の温度が $-11^\circ \pm 2^\circ$ を保つごとく冷却しつつ, salicylaldehyde 13.42 g の無水 Et_2O 溶液 140 cc を徐々に滴下する. 滴下完了までに約 1 hr を要する. この間十分に攪拌を行なう. つぎにこの温度に約 3 hr 攪拌後徐々に温度を上昇せしめ約 2 hr 後に反応混合物の温度が 5° になるに到らしめる. 一夜放置後再び冷却し飽和 NH_4Cl 溶液を攪拌下に注入して分解しこの間反応混合物の温度を 0° 以下に保つ. 分液して Et_2O 層をとり水洗, Na_2SO_4 乾燥後減圧下に Et_2O を留去. 黄色油状物が残るが暫時氷冷すると固結する. hexane より再結晶, mp 86° の無色針状晶を得. 20.16 g (81.8%). IR ν_{max}^{Nujol} 3333 ($-OH$), 2242 ($-C\equiv C-$) cm^{-1} . UV λ_{max}^{EtOH} 242.5 m μ (ϵ 21700). $C_{15}H_{10}O_2$ 計算値 C 80.33, H 5.39, 実験値 C 80.40, H 5.16.

1-Phenyl-3-(2-hydroxyphenyl)-1-propyn-3-one (II) (IV) 1.120 g を精製 Me_2CO 150 cc にとかし活性 MnO_2 細末 12 g を加え室温で 2 hr 攪拌後濾過して MnO_2 を除き, MnO_2 は Me_2CO で洗って洗液を母液と合併し水流減圧下, 浴温 60° にて Me_2CO を留去. 残留する餾状物を hexane にて抽出し, 抽出液を濃縮すると黄色針状晶を得. 数回 hexane より再結晶を繰返すと mp $65\sim 66^\circ$ の黄色針状晶を得. 0.704 g (63.4%). IR $\nu_{max}^{CHCl_3}$ 3096 (OH), 2217 ($-C\equiv C-$), 1629 ($-CO-$) cm^{-1} . UV λ_{max}^{EtOH} m μ (ϵ) 281 (sh) (13700), 307.5 (19200), 353 (7800). $C_{15}H_{10}O_2$ 計算値 C 81.06, H 4.54, 実験値 C 80.90, H 4.79.

同様に (IV) 3.122 g を精製 Me_2CO 500 cc にとかし活性 MnO_2 細粉 31.22 g を加え室温で 9 hr 攪拌酸化後, MnO_2 を濾去し MnO_2 は Me_2CO で洗う. 洗液と母液を合併し水流減圧下浴温 60° で Me_2CO を留去し残留する餾状物を hexane にて温浸し抽出液を濃縮後析出する結晶につき hexane にて分別結晶, (II) mp $65\sim 66^\circ$, 1.464 g (47.3%), flavone (III) mp $98\sim 99^\circ$, 0.168 g (5.4%). 2-benzyliden-coumaran-3-one (V), mp 110° , 0.101 g (3.3%) を得. (III) は Ruheman⁸⁾ 法による別途合成品と混融して融点を降下せず. (V) は (II) のアルカリ閉環によつて得たる物質 (後記) と混融するも融点降下を示さず.

1-(4-Methoxyphenyl)-3-(2-hydroxyphenyl)-1-propyn-3-ol (VI) liq NH_3 760 cc 中で金属 Na 9.06 g より常法の通りに $NaNH_2$ を生成せしめ, これに *p*-methoxyphenylacetylene⁷⁾ 25.90 g の無水 Et_2O 溶液 140 cc を攪拌下 1.5 hr で滴下後, 浴温 $-45\pm 5^\circ$ で 2 hr 攪拌し, salicylaldehyde 23.94 g の無水 Et_2O 溶液 160 cc を 1 hr で攪拌下に滴下する. さらに浴温 $-45\pm 5^\circ$ に 1 hr 攪拌反応させ冷浴を除いて 4 hr 攪拌後, そのまま室温に一夜放置する. 翌日常法のごとく NH_4Cl を加えて分解後, 冷却下に水を注入し Et_2O 層を分取し水, dil $AcOH$, 水, dil $NaHCO_3$, 水の順に洗い, Na_2SO_4 乾燥後浴温 30° 以下で N_2 を通じつつ水流減圧下に Et_2O を留去する. 血赤色餾状物が残留するが, これを再び Et_2O 少量にとかし, 脱色炭処理後石油エーテルを加え氷室中に放置すると無色針状結晶が析出. さらに Et_2O ・石油エーテルで精製を繰返し mp 90° の無色針状結晶 8.41 g (17%) を得. IR $\nu_{max}^{CHCl_3}$ 3378 ($-OH$), 2232 ($-C\equiv C-$) cm^{-1} . UV λ_{max}^{EtOH} 255.5 m μ (ϵ 23400). $C_{16}H_{14}O_3$ 計算値 C 75.57, H 5.55, 実験値 C 75.79, H 5.66.

1-(4-Methoxyphenyl)-3-(2-hydroxyphenyl)-1-propyn-3-one (VII) (VI) 7.77 g を精製 Me_2CO 800 cc にとかし活性 MnO_2 細粉 84 g を加え室温に 1.5 hr 攪拌後濾過して MnO_2 を除き, MnO_2 は Me_2CO で洗い洗液を母液に合併し, 水流減圧下浴温 50° 以下にて Me_2CO を留去. 残留物を hexane にて再結晶すると黄色針状結晶 6.63 g (86%) を得. mp 80° . IR $\nu_{max}^{CCl_4}$ 3050 ($-OH$), 2206 ($-C\equiv C-$), 1631 ($-CO-$) cm^{-1} . UV λ_{max}^{EtOH} m μ (ϵ) 239 (14700), 274 (9900), 329.5 (20900). $C_{16}H_{12}O_3$ 計算値 C 76.18, H 4.80, 実験値 C 76.08, H 5.07.

1-(4-Methoxyphenyl)-3-(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)-1-propyn-3-one (XI) liq NH_3 200 cc 中で金属 Li 0.442 g から常法で $LiNH_2$ を生成させ, 防湿攪拌下浴温 $-30\pm 5^\circ$ で *p*-methoxyphenylacetylene 4.36 g の無水 Et_2O 溶液 44 cc を 0.5 hr で滴下後, さらにこの温度に 2 hr 攪拌する. つぎに 2-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde⁹⁾ 4.56 g の無水 Et_2O 溶液 500 cc を注入し, 冷浴を除き 4 hr 攪拌後一夜室温に放置する. 翌日飽和 NH_4Cl 溶液を加えて分解後 Et_2O 層を分取し, 水洗後 Na_2SO_4 で乾燥し Et_2O を水流減圧下浴温 30°

7) W. Manchot: Ann. 387, 282(1912) の方法で作る.

8) J. B. Shoesmith, H. Haldane: J. Chem. Soc. 125, 2405(1924); E. Otto, E. Nauen: Ber. 55, 920 (1922).

で留去すると帯緑褐色油状物 8.21 g を得。この油状物より (X) を結晶として単離させることはできなかつたので、油状物をそのまま精製 Me_2CO 800 cc にとかし、活性 MnO_2 細粉 82 g を加え、室温で 1.5 hr 攪拌酸化する。 MnO_2 を濾去し Me_2CO で洗い、洗液を濾液に合併し水流減圧下浴温 60° 以下で Me_2CO を留去すると黒褐色油状物を得。これを hexane にて徹底的に抽出し抽出液より溶媒を留去後、残留物を減圧蒸留に付し bp, 99° (浴温 $120\sim 130^\circ$) 以下の留分を除く。その蒸留残渣は暫時水冷すると結晶化。95% EtOH より再結晶し黄色針状晶 mp $119\sim 120^\circ$, 0.53 g (6%) を得。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 2201 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1630 ($-\text{CO}-$) cm^{-1} . UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ (ϵ) 239 (15900), 356 (27400). $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$ 計算値 C 72.33, H 5.00, 実験値 C 72.38, H 5.07.

Flavone の合成 アセチレンケトン体を約 30 倍の AcOH にとかし約 60 倍の polyphosphoric acid を加え蒸気浴上に 15 min 防湿下に加温し、冷後多量の水の中に注ぎ析出する絮状の沈殿を濾取し水, dil KHCO_3 , 水の順に洗い、適当な溶媒で再結晶すると flavone 体を得。

Flavone (III) (II) 0.60 g より 0.57 g (95%) を得。hexane にて再結晶し mp 99° の無色針状晶。Ruhemann³⁾ 法による別途合成品と混融し融点降下を示さず。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 1647 ($-\text{CO}-$), 1629 (sh) ($>\text{C}=\text{CH}-$) cm^{-1} . UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ (ϵ) 250.5 (18900), 293 (22800). $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$ 計算値 C 81.06, H 4.54, 実験値 C 80.96, H 4.64.

4'-Methoxyflavone (VIII) (VII) 0.50 g より 0.47 g (94%) を得。aq MeOH より再結晶して mp 158° の淡黄色針状晶。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 1650 ($-\text{CO}-$), 1621 ($>\text{C}=\text{CH}-$) cm^{-1} . UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ (ϵ) 254.5 (12400), 317 (28500). $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$ 計算値 C 76.18, H 4.80, 実験値 C 76.19, H 4.80.

7,4'-Dimethoxyflavone (Pratol methyl ether) (XII) (XI) 0.18 g より 0.106 g (59%) を得。MeOH より再結晶して mp 149° の無色針状晶。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 1650 ($-\text{CO}-$), 1629 ($>\text{C}=\text{CH}-$) cm^{-1} . UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ (ϵ) 228.5 (22400), 254.5 (12500), 321 (30200). $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$ 計算値 C 72.33, H 5.00, 実験値 C 72.20, H 5.12.

2-Benzylidenecoumaran-3-one 閉環 原料アセチレンケトンに 60 倍の 95% EtOH にとかし 2.5 倍の 8% NaOH を加え時々振盪加温して一夜放置し、100 倍の水を加えて冷却し析出する結晶を濾取水洗後、適当な溶媒で再結晶すると 2-benzylidenecoumaran-3-one 体を得。

2-Benzylidenecoumaran-3-one (V) (II) 0.76 g より 0.53 g (70%) を得。hexane より再結晶して mp 110° の淡黄色板状晶。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 1715 ($-\text{CO}-$), 1658 ($>\text{C}=\text{CH}-$) cm^{-1} . UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ (ϵ) 244 (11500), 255 (11000), 306 (sh) (16800), 317 (19300), 375 (19000). $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$ 計算値 C 81.06, H 4.54, 実験値 C 80.90, H 4.52.

2-(4-Methoxybenzylidene)-coumaran-3-one (IX) (VII) 0.30 g より 0.273 g (91%) を得。aq EtOH より再結晶し mp 139° の淡黄色針状晶。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 1704 ($-\text{CO}-$), 1653 ($>\text{C}=\text{CH}-$) cm^{-1} . UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ (ϵ) 256 (14400), 325 (20500), 395 (10000), 405 (10200). $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$ 計算値 C 76.18, H 4.80, 実験値 C 76.24, H 4.93.

2-(4-Methoxybenzylidene)-6-methoxycoumaran-3-one (XIII) (XI) 0.20 g より 0.12 g (60%) を得。aq MeOH より再結晶し mp 134° の無色針状晶。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 1709 ($-\text{CO}-$), 1650 ($>\text{C}=\text{CH}-$) cm^{-1} . UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ (ϵ) 229 (19000), 247.5 (13000), 325 (27200). $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$ 計算値 C 72.33, H 5.00, 実験値 C 72.20, H 5.12.

(II) の EtOH 溶液に冷時 NaOH の作用 (II) 0.25 g を 95% EtOH 8 cc にとかし 1% NaOH 10 cc を加え氷室中に 8 hr 保存しこの間時々振盪する。dil AcOH で中和し水を加えた後 Et_2O で抽出し抽出液を水洗, Na_2SO_4 乾燥後 Et_2O を留去し残渣を hexane にて再結する。始め flavone (III) mp 99° が析出する。その母液を濃縮し析出する結晶を hexane にて分別結晶すると 2-benzylidenecoumaran-3-one (V) mp 110° を得。(III) の全収量は 0.07 g (28%)。 (V) の全収量 0.12 g (48%)。

終始御鞭撻を頂いた研究部長松居宗俊氏、原稿の御校閲を頂いた津田恭介教授、御指導を頂いた研究室長岩井一成博士に深謝し、吸収スペクトル測定に関しては進藤英世、甘粕 治、肥後崎隆行、樋口速雄の諸氏、元素分析に関しては小野江敏浩、古河千鶴、大塚弘子の諸氏に感謝する。