置。Et₂O を留去，反応液が弱酸性になるまで 10% HCl を加え水浴上で濃縮。水 300 ml. を加えてかきまぜ，析出する結晶を活性炭で脱色し，希 MeOH から再結晶。黄色針状晶。m.p. 223~228°。収量 0.1 g. C₁₇H₁₄O₇ Anal. Calcd.: C, 61.82; H, 4.27; CH₃O, 18.79. Found: C, 62.19; H, 4.20; CH₃O, 18.63.

Strontium-quercetin の生成 Quercetin 1.8 g. SrCl₂·6H₂O 1 g. (Quercetin: Sr=1M:2M) を MeOH 300 ml. に溶解，NH₃ ガス飽和 MeOH 溶液 11 ml. をかきまぜながら滴加。生成する褐緑色沈殿を遠心分離。沈殿を温 MeOH で数回洗浄し，減圧，70°，10 hr. 以上 P₂O₅ 上で乾燥。収量 1.3 g.

Strontium-quercetinate 中 strontium の定量 Sr-quercetinate 約 0.2 g. を精秤し，熟灼。灰化し，10% HCl 2 ml. に溶解，メスフラスコに移し，水を加えて全容 100 ml. とする。その 20 ml. をとり，水 100 ml. で希釈，NH₄OH-NH₄Cl 緩衝液 2 ml., 0.02M Mg·EDTA 溶液 1 ml., EBT 指示薬 2~3 滴を加え，0.01M EDTA 溶液で滴定。赤味のまったくない青色になった点を終点とする。C₁₅H₈O₇Sr Anal. Calcd.: Sr, 22.59. Found: Sr, 22.51.

Strontium 3',4',5-trihydroxy-3,7-dimethoxyflavone の生成 SrCl₂·6H₂O 0.3 g., 3',4',5-trihydroxy-3,7-dimethoxyflavone 0.3 g. を MeOH 100 ml. に溶解，NH₃ ガス飽和 MeOH 溶液 6 ml. をかきまぜながら滴加。生成する黄橙色沈殿を遠心分離。沈殿を温 MeOH で数回洗浄，105°，5 hr. 以上 P₂O₅ 上で乾燥。収量 0.23 g. Sr-quercetinate の場合と同様に沈殿中の Sr を定量。C₁₇H₁₂O₇Sr Anal. Calcd.: Sr, 21.07. Found: Sr, 19.81.

終わりに，試料の一部を恵与された本学生薬学教室，元素分析を担当された本学元素分析室 成田九州男氏，日本軽金属総合研究所試験部 後藤宏一，増野百合子の両氏，ならびにメトキシル基の分析を担当された大阪大学薬学部 福田 稔博士に感謝いたします。

静岡薬科大学

〔薬 学 雑 誌〕
YAKUGAKU ZASSHI
84 (11) 1123 ~ 1125(1964)

UDC 582.949.2.2 : 547.913

175. 伊東 宏：蘇葉の研究(第2報^{*1}) イソエゴマケトンについて

Hiroshi Ito: Studies on the Folium Perillae. II. On Isoegomaketone.

(National Institute of Hygienic Sciences^{*2})

Essential oil of *Perilla frutescens* BRITTON var. *crispa* DECCAISNE f. *discolor* MAKINO contains two principle constituents. One is perilla ketone and the other is a new β-furyl ketone. The latter was separated by rectification and fractional gas chromatography. Through infrared and nuclear magnetic resonance spectra, and ozone oxidation, this substance was found to be isoegomaketone 1-(3-furyl)-4-methyl-2-penten-1-one.

(Received July 1, 1964)

現在まで数種の蘇葉原植物について成分の検索を行なっていたが，¹⁾ 神奈川県産カタメンジソ (*Perilla frutescens* BRITTON var. *crispa* DECCAISNE f. *discolor* MAKINO)²⁾ といわれている品種からの精油は二つの主要成分があり，ガスクロマトグラムでペリラルデヒドを1とした相対保持時間は 0.93 (約 40% 含有) と 1.43 (約 30% 含有) であり，これらをガスクロマトグラフィー分取を行ないそれぞれ IR スペクトルで既知成分と比較したところ，前者はペリラケトンと思われ UV, IR スペクトルも一致し 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン m.p. 150~151° は標品と混融して降下せず亜硝酸アミルとナトリウムとの分解により β-フランカルボン酸 m.p. 122~123° を得てペリラケトン³⁾ (I) と同定した。後者の IR スペクトルは既知成分のいずれとも一致せず，フラン環の特性吸収とカルボニル基の存在を示し新化合物と思われるのでこれについて研究を行なった。

*1 第1報：生薬，18, 24 (1964).

*2 Tamagawa-yoga-machi, Setagaya-ku, Tokyo.

1) 伊東：生薬，投稿中。

2) 本田：“日本植物名彙，”(1939)，三省堂；牧野，根本：“日本植物総覧，”(1931)，春陽堂。

3) 後藤：本誌，57, 77 (1937)；瀬辺：日化，64, 1130 (1943)；上田：日化，79, 1070 (1958)。

水蒸気蒸留で得られた原油を精密分留しそれぞれの留分をガスクロマトグラムで分析し、さらに分取用ガスクロマトグラフィーで分取を行ない減圧蒸留で精製した。このもの II は b.p₁ 77~80°. 分析値は C₁₀H₁₂O₂ に一致し 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン m.p. 179~180° を与える。IR cm⁻¹: ν_{C-H} 3153, $\nu_{C=C}$ 1561 および 1505, ν_{C-O-C} 1160, δ_{C-H} (面外) 874, 764, に β -フラン環の特性吸収があり, 1668 cm⁻¹ の吸収帯は共役した $\nu_{C=O}$ とみられ, 1160 cm⁻¹ の吸収とともに強度の大きな吸収であることから β -フリルケトンであると思われる。⁴⁾ なお 1622 cm⁻¹ に $\nu_{C=C}$, 1397, 1357 cm⁻¹ にイソプロピル基の δ_{C-H} , 985 cm⁻¹ に *trans* 二重結合の δ_{C-H} (面外) の吸収が認められた。UV 吸収では一般に α -フリルケトンは 275 m μ に吸収極大があり,⁵⁾ β -フリルケトンでは 250~255 m μ に現われることが知られており,⁶⁾ 前者のカルボニル基にさらに二重結合が共役したナギナタケトンについては 295 m μ に深色移動することが知られているが,⁷⁾ ペリラケトンの UV 吸収は 207 m μ (ϵ 14100), 253 m μ (ϵ 5800) が報告されている。⁸⁾ 本物質 (II) の $\lambda_{\max}^{EtOH}$ m μ (ϵ): 235 (11000), 約 275 (5700) (shoulder) は β -フリルケトンにエチレン結合が共役したものとして説明される。本品 (II) の亜硝酸アミルとナトリウムによる分解によって β -フランカルボン酸 m.p. 123° を得た。同時にペリラケトン分解して得た β -フランカルボン酸と混融, IR スペクトルで比較してよく一致した。またオゾン酸化あるいは過マンガン酸カリ酸化によって分解し揮発性成分としてイソ酪酸が得られることをメチルエステルのガスクロマトグラムによって証明した。また II を白金黒を触媒として接触還元すれば水素 1 M を吸収して側鎖の二重結合が還元されペリラケトン (I) を得, IR スペクトルによって同定し, その 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンも標品と混融して降下のみられなかった。さらに本物質 (II) の NMR スペクトルをペリラケトン (I) のそれと比較してつぎの結果が得られた。(CCl₄ 溶液, Me₄Si 内部標準, τ 値) 2.02 (1H, furan の H_{a'}'), 2.60 (1H, furan の H_a), 3.25 (1H, furan の H_{\beta}), 3.08 (1H, quartet (J_{AB} 15 cps, J_{AX} 6.5 cps), $-\text{CO}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{C}-\text{CH}<$), 3.61 (1H, doublet (J_{AB} 15 cps), $-\text{CO}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{C}-\text{CH}<$), 7.53 (1H, multiplet (broad) $=\text{CH}-\text{CH}<\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$), 8.88 (6H, doublet (J 6.5 cps), $-\text{CH}<\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$), すなわち II 式を支持し,³⁾ その二重結合は IR スペクトルの 985 cm⁻¹ の吸収とあわせ考えて *trans* であることを示している。以上の諸点から考えて本品はエゴマケトン⁹⁾ (III) の異性体である II 式の構造で示されるもので, イソエゴマケトンと呼ぶことにする。

実 験 の 部

試 料 神奈川県国府津産のカタメンジソの種子を当所春日部分場で播種栽培し開花中に刈り取り室内乾燥し, 水蒸気蒸留で採油すると収油率 0.95% で d_{20}^{25} 0.98363 を示すやや褐色の特臭のある精油を得た。精密分留によって初留分を 5 ml. ついで 3 ml. ずつ分取して留分 11 までをガスクロマトグラムで分析したところ留分 9 まではペリラケトンを含んだ留分であり, 留分 10~11 の b.p₁ 77~80° のものがイソエゴマケトンであった。

ガスクロマトグラフィー 島津コタキ GU-21 形充てん剤 carbwax 4000/クロモソルブ (30~60 メッシュ). 1.5 m.×4 mm. 温度 180°, キャリヤーガス H₂, 流速 40 ml./min. 分取用には carbwax 4000/クロモソルブ (30~60 メッシュ). 2 m.×14 mm. 温度 180°, キャリヤーガス H₂, 流速 450 ml./min. 感度 8 流出口は河合ら⁹⁾の方法により行なった。

*³⁾ 本品の NMR において τ 8.24, 8.32 にわずかに $=\text{C}-\text{CH}_3$ のシグナルが認められ, またその UV の intensity もやや低い値を示していることは, このものにエゴマケトン (III) がわずかに夾雑しているかと考えられる。

4) 藤野, 山口: “赤外線吸収スペクトル 第3集,” 101 (1958), 南江堂; 山口: 分析化学, 7, 210 (1958).

5) R. F. Raffaui: J. Am. Chem. Soc., 72, 753 (1950).

6) T. Matsuura, K. Naya, N. Ichikawa, T. Kubota: Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1695 (1962).

7) 上田: 日化, 81, 1751 (1960).

8) 上田: 日化, 84, 425 (1963).

9) 河合, 大場: 香料, No. 68, 27 (1962).

ペリラケトン 精密分留の留分 5~7 をガスクロマトグラフィー分取を行ない、さらに減圧蒸留し精製 $b.p.$ 89~92°, 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン・メタノールより再結晶 $m.p.$ 150~151° の針状結晶。標品と混融降下せず。 $C_{16}H_{18}O_5N_4$ *Anal.* Calcd.: C, 55.48; H, 5.24; N, 16.18. Found: C, 55.78; H, 5.29; N, 15.86. UV λ_{max}^{EtOH} $m\mu$ (ϵ): 255 (5300) を示し, IR cm^{-1} : ν_{C-H} 3150, $\nu_{C=C}$ 1560, および 1508, δ_{C-H} (面外) 873, にフラン環, 1390, 1370 cm^{-1} にイソプロピル基の δ_{C-H} , $\nu_{C=O}$ 1675 などペリラケトンと一致し, 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの IR も標品と一致した。また亜硝酸アミルと Na との分解により β -フランカルボン酸 $m.p.$ 122~123° を得てペリラケトン (I) と同定した。

イソエゴマケトン 精密分留の 10~11 をさらにガスクロマトグラフィー分取を行ない、減圧蒸留で精製 $b.p.$ 77~80°, n_D^{20} 1.5088. $C_{10}H_{12}O_2$ *Anal.* Calcd.: C, 73.14; H, 7.37. Found: C, 72.38; H, 7.48. 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン・メタノールより再結晶 $m.p.$ 179~180° の菱状結晶。 $C_{16}H_{18}O_5N_4$ *Anal.* Calcd.: C, 55.81; H, 4.68; N, 16.27. Found: C, 55.92; H, 4.81; N, 16.06.

亜硝酸アミルとナトリウムによる分解 II 1g. を無水 Et_2O 10 ml. に溶かし亜硝酸アミル 4g. を加え氷冷しながら Na 0.5g. を加え1夜放置, 反応液に水を加え CO_2 を飽和させ Et_2O 抽出, 水層を希 HCl 酸性とし Et_2O 抽出し Et_2O 留去後残留物を水から再結晶すれば $m.p.$ 122~123° の無色板状晶となる。ペリラケトンを同様に分解して得た β -フランカルボン酸と混融および IR によって同定した。

オゾン酸化, 過マンガン酸カリウム酸化 II 0.4g. を $CHCl_3$ に溶かし -20° で約 5 hr. O_3 を通じてオゾンナイドとし, 氷を加えて分解後 10% KOH 3 ml. と Ag_2O 0.2g. を加えて酸化分解し汙液を酸性にして水蒸気蒸留する。留出液は酸性で Et_2O 抽出, Et_2O 留去しジアゾメタンでメチル化する。また II 0.5g. を 5% $KMnO_4$ で氷冷酸化し 60 ml. を費やして滴下をやめ1夜放置, MnO_2 を汙過し汙液を酸性で水蒸気蒸留する。以下同じ。メチルエステルをガスクロマトグラフィーで (島津水素炎検出器付 GC-1B 形, 15% polyestersuccinate 1.5 m. $\times$ 4 mm. 温度 56~57°, キャリヤーガス N_2 , 流速 25 ml./min.) イソ酪酸メチルエステルと t_R は完全に一致した。

接触還元 II 0.2g. を $EtOH$ 20 ml. に溶かし白金黒 15 mg. を用いて常温常圧で H_2 を吸収させ計算量を吸収したので還元をやめ汙過して $EtOH$ を留去すれば芳香の油分が残る。IR はペリラケトン (I) と一致し, 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンとして $MeOH$ より再結晶すれば $m.p.$ 150~151° の針状晶, 標品と混融しても降下しない。

この研究にあたり御指導戴いた下村生薬部長, 名取博士に感謝いたします。試料の栽培に協力して戴いた春日部分場 川谷場長, 大野室長, 標品を分与戴いた大工試 上田博士, NMR 測定 of 武田薬工研究所, 元素分析の東大応微研分析室, IR 測定と御教示戴いた大場博士に御礼申し上げます。

国立衛生試験所