3 hr 加熱, 冷後氷水 50 ml 中に注加, 一夜氷室に放置後沈殿を吸引濾取, 水洗, 乾燥後 90% EtOH から再結晶, mp 241° の無色針状晶 (XIV) を得. 収率 70%. *Anal.* Calcd. $C_{14}H_{13}O_5N$: C, 61.09; H, 4.73; N, 5.09. Found: C, 60.98; H, 5.00; N, 5.14.

2,7-Dimethyl-9-acetyl-5-oxo-5H-pyrano [2,3-e] benzoxazole (XV) XIV の 0.5 g と P_2O_5 0.2 g を混じ 250° で 20 min 加熱, 冷後 benzene 50 ml で 3—4 回熱時抽出, benzene 留去, 残渣を EtOH から再結晶, mp 219.5° の淡黄色針状晶 (XV) を得, 収率 30%. *Anal.* Calcd. $C_{14}H_{11}O_4N$: C, 65.37; H, 4.28; N, 5.45. Found: C, 65.20; H, 4.54; N, 5.30. IR (KBr) cm^{-1} : 1744 (lactone), 1694 ($-COCH_3$), 1626 ($-C=N-$).

また XIV は VIII 生成時の PPA 法 (method B) に準じて処理, EtOH から再結晶, mp 219° の淡黄色針状晶を得, 収率 50%. このものは, さきに得た XV と混融して融点降下せず, IR スペクトルも XV と一致した.

2,7-Dimethyl-9-acetyl-5-oxo-5H-pyrano [2,3-e] benzoxazole Phenylhydrazine (XVIII) XV の 0.1 g と phenylhydrazine 0.1 g を EtOH 200 ml に熱時溶解し, 3 hr 還流後, 濃縮して一夜放置, 析出した沈殿を吸引濾取, 乾燥後, AcOH から再結晶, mp 289—290° の黄色針状晶 (XVIII) を得, 収率 50%. *Anal.* Calcd. $C_{20}H_{17}O_3N_3$: C, 67.40; H, 5.01; N, 11.79. Found: C, 67.11; H, 4.76; N, 11.59.

謝辞 本研究実施に際し, 元素分析および IR スペクトル測定を担当された本学部中央分析室の諸氏, および生物試験に協力された第一製薬株式会社に感謝の意を表します.

〔薬学雑誌〕
YAKUGAKU ZASSHI
91 (4) 503—504 (1971)

UDC 581.192:582.998

ヨモギナ *Artemisia lactiflora* WALL. のクマリン誘導体¹⁾

嶋田玄弥, 木村康一, 野呂征男, 奥田和代, 久田陽一
名城大学薬学部²⁾

Coumarin Derivatives from *Artemisia lactiflora* WALL.¹⁾

HARUYA SHIMADA, KOITI KIMURA, YUKIO NORO,
KAZUYO OKUDA and YOICHI HISADA
Faculty of Pharmacy, Meijo University²⁾

(Received January 5, 1971)

Herniarin (7-methoxycoumarin) and coumarin were isolated from the ether extract of leaves and stems of *Artemisia lactiflora* WALL.

ヨモギナ *Artemisia lactiflora* WALL. (Compositae) は中国原産の多年生草本で, 大正年間に日本へ渡来し,³⁾ 東南アジアにおいては食用とされるという. 形態はヨモギに似るが, ほとんど無毛, 成分についての報告はなく, 花, 葉および茎はクマリンに似た香気を発し, 乾燥すると著しくなるので, クマリン類の検出を試みた.

ヨモギナの地上部のエーテル抽出物についてシリカゲルクロマトグラフィーを繰返し, 紫外線下で青色蛍光を発するフラクションから herniarin (7-methoxycoumarin), mp 117—119° の結晶が得られ, その母液からは少量のクマリンが得られた. また薄層クロマトグラフィー (TLC) によって umbelliferone と思われるスポットが認められたが, 結晶を得るには至らなかった. 生葉中にこれらのクマリン誘導体が coumaric acid 配糖体の形で存在するか否か確かめるために, 高石らの例⁴⁾ にしたがって, 酵素を不活性化させた生葉について, 配糖体の分離を試みたが, 前記の herniarin 等を得たのみで配糖体を得るに至らなかった.

1) 日本生薬学会武庫川大会にて発表, 西宮市, 1970 年 10 月.

2) Location: 15, Yagoto-urayama, Tenpaku-cho, Showa-ku, Nagoya.

3) 嶋田玄弥, 野呂征男, 植物研究雑誌, 投稿中.

4) 高石清和, 薬誌, 88, 1467 (1968).

Herniarin は最初に *Herniaria hirsta* L.⁵⁾ (Caryophyllaceae) に見出され, その後 *Matricaria chamomilla* L.,⁶⁾ Lavender oil,⁷⁾ *Artemisia dracunculus* L. "Estragon"⁸⁾ にもその含有が報告されている. 東亜産 ヨモギ属 中に見出されたのは今回が最初である.

実 験 の 部

Herniarin およびクマリンの単離 尾張定光寺産および名城大学薬草園栽培のヨモギナ地上部 300 g をエーテルで 2 回温浸し, 抽出液を濃縮後繰返しシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行なう(溶離液: 最初シクロヘキサン, 後シクロヘキサン・醋酸エチル, 2: 1). 紫外線下で青色の螢光を発するフラクションを捕集, 濃縮, 放置, 無色柱状晶析出, 収量約 50 mg. 酢酸エチル・シクロヘキサン混液から再結晶, mp 117—119°, MW 176 (マスマスペクトル). *Anal.* Calcd. $C_{10}H_8O_3$: C, 68.18; H, 4.58. Found: C, 68.21; H, 4.42. 合成して得られた herniarin と混融して融点の降下を認めず, TLC, NMR, UV, IR スペクトルもそれぞれ一致した. Herniarin の結晶を得た母液を蒸発乾燥後昇華によって無色結晶が少量得られ, mp 66—68°, TLC, 呈色反応, UV スペクトルからクマリンと推定.

クマリン誘導体の薄層クロマトグラフィー 吸着層, 展開溶媒, 検出法, 呈色等を Table I に示す.

TABLE I. Thin-Layer Chromatography of Coumarins

	R _f -values developing solvents		Color of fluorescence when exposed to UV light	
	A	B	Directly	On exposed to ammonia gas
Herniarin	0.34	0.29	purple	purple
Scopoletin	0.20	0.06	blue	blue
Umbelliferone	0.25	0.08	whitish blue	blue
Esculetin	0.14	0.02	whitish purple	light yellow green
Fraxetin	0.20	0.08	light blue	light blue
Coumarin	0.40	0.35	dark purple	dark purple

developing solvents A: cyclohexane-ethyl formate-formic acid; 10: 8: 0.3 B: benzene-diethyl ether-acetic acid; 89: 10: 1
chromatoplates: Kieselgel H (E. Merck), 0.25 mm thickness

謝辞 本研究にあたりクマリン誘導体の標品を分与された近畿大学薬学部 高石清和博士, 京都薬大 沢田徳之助博士, また元素分析, NMR, 質量スペクトルの測定をされた本学分析センター 出口芳彦, 野田綾子の諸氏に深く感謝いたします.

5) Barth, Herzig, *Monatsh. Chem.*, **10**, 162 (1889) [*Beilsteins Handbuch der Organische Chemie*, **18**, 27]

6) F.B. Power, H. Browning, *J. Chem. Soc.*, **105**, 2280 (1914).

7) Pfau, *Perfumery Essent. Oil Record.*, **18**, 205 [*Chem. Zentr.*, **1927**, **II**, 2122]; Ellmer, *Riechstoffind.*, **1927**, 208 [*ibid.*, **1928**, **I**, 268].

8) E. Steienegger, O. Hahn, *Scientia Pharm.*, **21**, 254 (1953) [*C. A.*, **49**, 13601f (1955)]; E. Steienegger, A. Brantschen, *ibid.*, **27**, 184 (1959) [*C.A.*, **54**, 9009 g (1960)].