

の LiOH 水溶液を加え, 手早く Et_2O で抽出し, 水洗乾燥する. Et_2O を留去し得た残渣は放置すれば結晶化する. 3.1 g. (0.0037%) m.p. 55~57°. これを石油エーテルより再結晶して無色鱗片状晶 m.p. 58~60°, $[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$ (c=1, EtOH) を得. 本化合物は前報で報告した dihydrosecurinine と混融して融点降下なく, また両者の IR は全く一致した. また本化合物の HCl 塩は m.p. 256~258°, $[\alpha]_D^{20} - 81^\circ$ (c=1, EtOH) で前報の dihydrosecurinine·HCl 塩とよく一致した.

田辺製薬株式会社大阪研究所, 大阪大学薬学部

〔薬 学 雑 誌〕
YAKUGAKU ZASSHI
83(8) 801~802

UDC 547.91 : 582.998

吉岡一郎, 山田安広: オオグルマ (*Inula helenium* L.) より
Dammaradienyl Acetate の分離

Itiro Yosioka and Yasuhiro Yamada: Isolation of Dammaradienyl
Acetate from *Inula helenium* L.

(School of Pharmacy, Osaka University*¹)

Extraction of the root of *Inula helenium* L. afforded, besides the known alantolactone-series compound, dammaradienyl acetate.

(Received April 27, 1963)

オオグルマ (*Inula helenium* L.) の根には, alantolactone, dihydroalantolactone および isoalantolactone¹⁾ が含まれていることはよく知られているが, 今回これを抽出して, その他に一種の triterpenoid を分離し, これが dammaradienyl acetate であることを証明したので報告する.

オオグルマの根 1.5 kg. を細切しベンゼンで熱時 4 回抽出を繰返し, 全抽出液を合わせて濃縮し赤褐色の油約 30 g. を得た. この油をベンゼン溶液としてアルミナのクロマトグラフィーにより分割すると最初に少量の油状物質が流出してくるがつぎに結晶が得られる. これを流出する順序に結晶 A, B, C, D, とする. 結晶 A はエタノールから再結晶すると m.p. 148~149° $[\alpha]_D^{20} + 38.8^\circ$ (CHCl_3) の無色針状晶となり, リーベルマン反応, テトラニトロメタン反応陽性でその IR 吸収は 1721, 1244 cm^{-1} にアセテート, 1637, 884 cm^{-1} に末端メチレンの吸収を持ち, 元素分析値は $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$ に一致する. これらの結果から, 結晶 A はトリテルペンアルコールのアセテートと考えられるので, これをアルカリで加水分解すると m.p. 134.5~135.5°, $[\alpha]_D^{20} + 50.6^\circ$ (CHCl_3) の無色針状晶を得た. 元素分析値は $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ に一致しリーベルマン反応, テトラニトロメタン反応陽性でその IR 吸収は 3333 (OH), 1634, 885 cm^{-1} (末端メチレン) である. 以上のデータより結晶 A は dammaradienyl acetate, その加水分解物は dammaradienol とよく一致しているので Dr. Mills より送付された dammaradienyl acetate²⁾ の標品との混融および IR 吸収の比較をした. その結果 A は dammaradienyl acetate と同一物であるとみとめた.

結晶 B は alantolactone 系化合物の混合物と思われるのでそのまま浮田等³⁾ の方法に従いナトリウムアマルガムで還元し, その成績体をエタノールより繰返し再結晶して m.p. 171~172° の無色針状結晶を得た. このものは IR 吸収, 元素分析値より dihydroisoalantolactone であることを認めた. なお結晶 C, D は少量のため精査しなかった.

*¹ Hotarugaiké, Toyonaka, Osaka.

1) L. Ruzicka, J. A. van Melsen: Helv. Chim. Acta, 14, 379 (1931).

2) J. S. Mills: J. Chem. Soc., 1956, 2196.

3) 浮田, 松田, 中沢: 本誌, 72, 796 (1952); 松村, 岩井, 大木: 本誌, 74, 738 (1954).

実 験 の 部

オオグルマ根の抽出, Dammaradienyl acetate の分離 乾燥根 1.5 kg. を細切しベンゼン 4 L. を加え 10 hr. 加熱抽出し, これを 4 回繰返し全抽出液を合わせて濃縮し約 30 g. の赤褐色油状物を得. これをベンゼンに溶かし 250 g. のアルミナ層を通してクロマトグラフィーを行なう. 最初に油状物質が流出し, ついで結晶 A, B, C, D が流出する.

結晶 A は EtOH から再結晶し無色針状晶 m.p. 148~149° を得. リーベルマン反応: 赤橙色, テトラニトロメタン: 陽性, $[\alpha]_D^{20} + 38.8^\circ$ (CHCl₃). C₃₂H₅₂O₂ Anal. Calcd.: C, 81.99; H, 11.18. Found: C, 81.76; H, 11.22. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ cm⁻¹: 1721, 1631, 1244, 884.2. dammaradienyl acetate の標品 (m.p. 151~153°) と混融して融点降下しない.

Dammaradienol 上記結晶 A (dammaradienyl acetate) 50 mg. を 5% KOH-EtOH 20 ml. と 7 min. 煮沸した後水を加え生ずる白沈を EtOH より再結晶, さらにアルミナを通して精製, 無色針状晶, m.p. 134.5~135.5°. $[\alpha]_D^{20} + 50.6^\circ$ (CHCl₃). C₃₀H₅₀O Anal. Calcd.: C, 84.44; H, 11.81. Found: C, 84.08; H, 11.78. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ cm⁻¹: 3333, 1634, 885.

Dihydroisoalantolactone 結晶 B 2.5 g. を EtOH 50 ml. に溶かし 3% Na-Hg 200 g. を加え常温で振りまぜる. 約 5 hr. 後 Na-Hg を除き反応液を HCl で酸性とし, 生じた白沈を濾別し EtOH より再結晶, 無色針状晶, m.p. 171~172° を得. C₁₅H₂₂O₂ (dihydroisoalantolactone) Anal. Calcd.: C, 76.88; H, 9.46. Found: C, 76.42; H, 9.40. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ cm⁻¹: 1742, 1634, 879.5.

本研究に当たり dammaradienyl acetate の標品を送付頂いた J. S. Mills 博士および元素分析, IR スペクトルを測定して頂いた, 大阪大学薬学部の元素分析室の諸氏ならびに鈴木技官に感謝致します.

大阪大学薬学部

薬 学 雑 誌
YAKUGAKU ZASSHI
83(8) 802~804

UDC 547.841.64

Shin-ichi Ueda : Studies on the Dibenzo-*p*-dioxin (Diphenylene Dioxide)

Derivatives. XXXVI.*¹ The Metalation Product of Dibenzo-*p*-dioxin.

(Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University*²)

Gilman and his coworkers^{1,2)} reported the metalation reaction of dibenzo-*p*-dioxin (I). By using methylolithium or phenyllithium as the metalating agent, they obtained a monometalation product, which, after carbonation followed by hydrolysis, yielded dibenzo-*p*-dioxin-monocarboxylic acid (m.p. 210°). As the monocarboxylic acid obtained was different from dibenzo-*p*-dioxin-2-carboxylic acid³⁾ (m.p. 236°), it was supposed to be dibenzo-*p*-dioxin-1-carboxylic acid. This consideration is in agreement with the generalizations⁴⁾ that metalation takes place in the position *ortho* to oxygen in a heterocycle. Therefore, they assumed that the metalation took place in the 1-position of dibenzo-*p*-dioxin (I). When butyllithium, a more intensive metalating agent, was used for the metalation of dibenzo-*p*-dioxin (I), a dimetalation product was formed. The carboxylic acid obtained from this reaction, upon carbonation and hydrolysis, was led to dibenzo-*p*-dioxindicarboxylic acid (m.p. over 335°). On the basis of *o*-metalation of an oxygen heterocycle, Gilman and Stuckwisch¹⁾ proposed three structures for the acid.

*¹ This paper constitutes Part XXXVI of the series entitled "M. Tomita : Studies on the Dibenzo-*p*-dioxin Derivatives"; Part XXXV : S. Ueda : This Journal, 83, 657 (1963).

*² Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto (上田伸一).

1) H. Gilman, C.G. Stuckwisch : J. Am. Chem. Soc., 65, 1461 (1943).

2) H. Gilman, J.J. Dietrich : *Ibid.*, 79, 1439 (1957).

3) M. Tomita : This Journal, 57, 609 (1937).

4) H. Gilman, R.V. Young : J. Am. Chem. Soc., 56, 1415 (1934); H. Gilman, R.L. Bebb : *Ibid.*, 61, 109 (1939); H. Gilman, M.W. Van Ess, H.B. Willis, C.G. Stuckwisch : *Ibid.*, 62, 2606 (1940).