

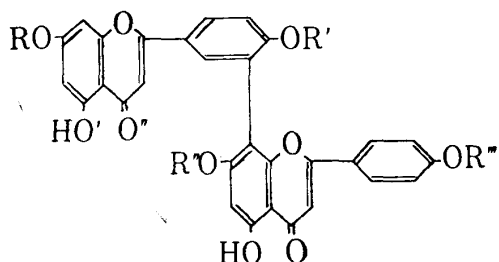
- 2) Jespersen: A Modern English G).
- 3) Behaghel: Deutsche Syntax II (1924).
- 4) Blatz: Neuhochdeutsche Grammatik (1900).
- 5) Curm: A Grammar of the German Language (1922).
- 6) Paul: Deutsche Grammatik IV (1920).
- 7) Paul-Schmitt: Mittelhochdeutsche Grammatik (1950).
- 8) Paul: Prinzipien der Sprachgeschichte (1937).

中沢浩一: 8,8''-biphenyl 型の新二重分子フラボン (“ギンゲチンの化学構造” 補遺)

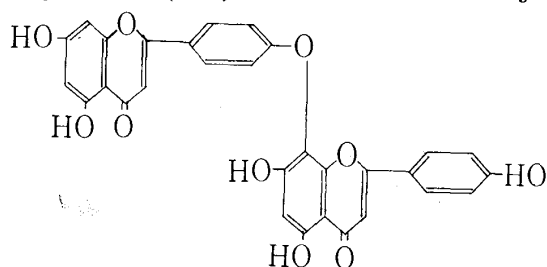
Koichi Nakazawa: A new Biflavone with 8,8''-Biphenyl Linkage
(Supplement to “The Structure of Ginkgetin”)

これは1962年の筆者の総説¹⁾への追加である。

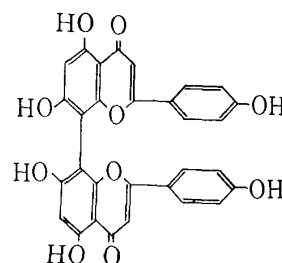
松柏科植物の葉に含まれる二重分子フラボンとして、両アピゲニン分子が3',8''-biphenyl型に縮合した Amentoflavone (I) およびその6種のメチルエーテル類 (II~VII), ならびに両分子が4',8''-biphenyl ether型に縮合した Hinokiflavone (VIII) が1963年までに発見された。しかしアピゲニンにおいてはその8-位の方が3'-位よりも反応性が大きいから、筆者は以前から8,8''-biphenyl型の対称構造をもった二重分子フラボン (IX) の存在も可能であろうと考えていた。



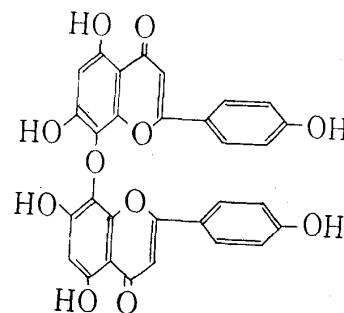
	R	R'	R''	R'''
I Amentoflavone (ウラジロイヌガヤ)	H	H	H	H
II Sotetsuflavone (ソテツ)	H	H	CH ₃	H
III Bilobetin (イチヨウ)	H	CH ₃	H	H
IV Ginkgetin (イチヨウ)	CH ₃	CH ₃	H	H
V Isoginkgetin (イチヨウ)	H	CH ₃	H	CH ₃
VI Sciadopitysin (コウヤマキ)	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃
VII Kayaflavone (カヤ)	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃



VIII Hinokiflavone (ヒノキ)



IX Cupressuflavone (オオイトスギ)



X

1) 中沢浩一: 本誌 12, 1~8 (1962).

事実この予想のように、近着の Tetrahedron Letters 誌上²⁾に V. V. S. Murti ら (デリー大学) によってヒノキ科のオオイトスギ (ヒマラヤヒノキ) (*Cupressu torulosa* D. Don) およびホソイトスギ (*C. sempervirens* L.) の葉からの新フラボン Cupressuflavone (IX) の発見が速報された。この研究はそのうちに J. Chem. Soc. 誌上に詳報されるであろうが、ここにその概要を紹介する。

風乾葉を熱アセトンで抽出し、濃縮物を熱リグロインで洗ってロウ (蠟) と葉緑素を除き、残留物をエタノールとともに煮沸し、不溶の黄緑色固形物を濾取し、熱アセトンで洗い、最後にピリジン・メタノールから再結晶して新フラボン (IX) が得られた。これは黄色の結晶で、 $mp > 360^\circ$ 、多くの有機溶媒に極めて難溶であるが、クロロホルムにかなり溶け、ピリジンにはよく溶ける。

分子式は $C_{30}H_{18}O_{10}$ に一致し、 OCH_3 基、 CCH_3 基の存在は認められない、hexaacetate ($mp 251 \sim 253^\circ$)、tetramethyl ether ($mp 259 \sim 261^\circ$)、hexamethyl ether ($mp 295 \sim 297^\circ$) および hexaethyl ether ($mp 267 \sim 269^\circ$) を生ずる。hexamethyl ether は $mp 290 \sim 291^\circ$ のオキシムを与え、また水酸化アルカリのエタノール溶液、またはアルカリ性過酸化水素溶液で分解すればアニス酸が得られる。このメチルエーテルの NMR 吸収の測定によって 30 個のプロトンと 6 個の OCH_3 基の存在がわかり、筆者の提供した合成品 8,8"-bisapigeninyl hexamethyl ether ($mp 297^\circ$)³⁾ との融点、UV および IR 吸収の比較、ならびに混融試験の結果両者は同一物と判明したので Cupressuflavone の構造は IX と決定した。

この対称型新フラボンの発見によって、今後 8,8"-biphenyl ether 型の二重分子フラボン (X) および IX, X の各メチルエーテル類の発見も予想できるようになった。

2) V. V. S. Murti, P. V. Raman, and T. R. Seshadri: Tetrahedron Letters No. 40, 2995~2997 (1964).
3) K. Nakazawa: Chem. Pharm. Bull., 10, 1038 (1962).