1. 富田眞雄, 上尾庄次郎, 澤 貞樹, 土居嘉壽雄, 三輪敏子:

吸収スペクトルより見たるエピステファニンの構造¹⁾

(防己科植物アルカロイド研究第 71 報)

Masao Tomita, Shojiro Uyeo, Sadaki Sawa, Kazuo Doi and
Toshiko Miwa: Alkaloids of Menispermaceae Plants. LXXI.
Structure of Epistephanine from its Absorption Spectrum.

防己科植物に属するハスノハカヅラには多種類のアルカロイドが含有せられて居る。エピステファニン, ヒボエピステファニン (ψ -エピステファニン) 等もそれである。その中エピステファニンの構造は故田中博士²⁾により詳細に研究せられ, 結局次の四つの構造の中のいずれか一つに相当すると云ふ結論に到達した。

一方ヒボエピステファニンはノルエピステファニン即ち上式の下段の $-\text{OCH}_3$ のかわりに OH が入つたものである事が近藤, 野副兩氏³⁾によつて明かにされたのである。

さて上の四つの式の中 I と III, II と IV はそれぞれ下半分が反對の結合方式をとつたものであるが現在の所のいずれであるかを判定する方法は知られて居ないのであつて一般にビスコクラウリン型アルカロイドに共通した今後の重要な研究課題である。

之に反し I と II 若しくは III と IV の間の區別は化學的分解法による證明によつては困難であらうが吸収スペクトルを利用すれば比較的簡單に行ひうるのではないかと考えられる。

即ち例えば I と II の構造上の相違は上半分のちがひである。これは吸収スペクトル上では

の相違となるわけである。何んとなれば上下兩半分はいづれも $-\text{CH}_2-$ 基なる吸収スペクトルの絶縁物でつながつて居るわけであるから上と下とは吸収スペクトルに變化を與える様な相互作用は殆んどないと云つてさしつかえないからである。次に V と VI は共にデフェニルエーテル結合を各々一個有して居るが我々が多數のデフェニルエーテル系化合物の吸収スペクトルを測定した結果によればこの場合 O をはさむ二つのベンゾール核は互に吸

1) 昭和 19 年 4 月 23 日日本藥學會近畿例會に於て講演

2) 本誌, 63, 267, 273 [昭 18], 64, 27 [昭 19]

3) 本誌, 63, 333 [昭 18]

収スペクトル的な影響を與える事が殆んどなく上述の $-\text{CH}_2-$ と同様これ又一種の絶縁物の役目をなして居ると云ふ事が出来る事を知つたのである。そして例えば $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - \text{O} - \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle$ の吸収スペクトルは $2 \times \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - \text{OH}$ の吸収スペクトルに殆んど一致し $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - \text{OH}$ と $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle$ との當量混合物の吸収スペクトルには一致しないのである。この經驗をもとにすれば例えば V ならば VII 及び VIII の、又 VI ならば IX 及び X の當量混合物の吸収スペクトルと殆んど同一の吸収を示すべきであると云ふ事が出来る。

VII

VIII

IX

X

さて VII の吸収は如何と云ふに第 1 圖に示す如くその形は大體ベラトロールのそれと同様である。(吸収スペクトルはすべてアルコール溶液で測定した) 即ちテトラヒドロイソキノリンの場合はテトラヒドロピリジン核は殆んど吸収に關與しないのであるが之は經驗的事實と一致する。故に又 IX の吸収は當然 1,2,3-トリメトオキシベンゾールの吸収と殆んど同一であるべき事が推定せられる。之に反し VIII 及び X の吸収スペクトルはベンゾールに共軛せる 1 個の二重結合とその端に N 結合して居るために VII, IX とは大部分おもむきを異にして居る事が豫想せられる。

我々はこの豫想を實驗的に證するため多くの 3,4-デヒドロイソキノリン系化合物の吸収スペクトルを測定したのである。

先づベンゾール核に置換基を有しないいおぼはだかの化合物のスペクトルは如何と云ふに 3,4-デヒドロイソキノリン⁴⁾ 及び 1-メチル-3,4-デヒドロイソキノリン⁴⁾ の吸収スペクトルは第 2 圖に示す通りである。即ち極大點は $250 \sim 260 \text{ m}\mu$ にあつてその吸光係数は $\log \Sigma = 3.85 \sim 4$ の大きさを示して居り、その外に $285 \text{ m}\mu$ を中心に明瞭なふくらみを有して居る。この形式はテトラヒドロイソキノリン乃至は單なるベンゾール核の吸収とは全然異つたものであつてむしろビニルベンゾール又はその同族體の吸収と可成りの類似性を有するものと云ふ事が出来る。又その吸光係数がベンゾールのそれにくらべてはるかに大きいのがそのため若しこの溶液中にベンゾール又はテトラヒドロイソキノリン系化合物が當量混じて居てもそれは殆んどこのデヒドロイソキノリンの吸収のかけにかくされてしまふ事となるわけである。これは我々の研究に極めて好都合と云わねばならない。

次に 6,7-デメトオキシ-3,4-デヒドロイソキノリン⁵⁾ 及びそれに近似せる 6,7-デメトオキシ-8-ブロム⁶⁾、6-メトオキシ-7-オキシ⁶⁾、6-メトオキシ-7-ベンチルオキシ⁶⁾ 及び 6,7-デメトオキシ-1-[3',4'-デメトオキシフェニルエチル]-[3,4-デヒドロイソキノリン⁷⁾ の吸収スペクトルをながめるならば、その共通の特徴は二つの極大點を $310 \sim 320 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.8$ 附近) 及び $280 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.8 \sim 4.0$) に有する事である。尙更に短波長には今一つの吸収極大點を有する如くであるが之は論じない事とする。この場合 $280 \text{ m}\mu$ の山は第 2 圖の $250 \sim 260 \text{ m}\mu$ の吸収の山に對應し、 $310 \sim 320 \text{ m}\mu$ の山は第 2 圖の $285 \text{ m}\mu$ を中心としたふくらみに對應するものと思われるが第 2 圖と第 3 圖にはおのづから明かな差異が認められる。之は 6,7 の位置に OH が置換したのに原因するものであるから、云いかえれば 6,7-デメトオキシ-3,4-デヒドロイソキノリン又はその類似化合物の特徴と云う事が出来る。

次に 6,7,8-トリメトオキシ-3,4-デヒドロイソキノリン⁸⁾ の吸収は第 4 圖に示す如く第 2 圖とは勿論、第 3 圖とも一見して明白な差異をもつて居る。即ち $282 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.04$) を極大點とするたゞ一個の幅の廣い雄大な吸収が認められるだけであつて第 2 圖の如きふくらみも第 3 圖の如き第 2 の極大點も認める事は出来ない。故に 6,7-デ

4) 合成は Ber., 63, 136 [1930] による。

5) Späth, Polger: Monatsh. 51, 190 [1929] に従つて合成したが縮合劑は P_2O_5 の代りに POCl_3 を用いた。

6) 著者等の一人富田がさきに合成した標本を用いた。

7) 菅澤教授より分與された標本を用いた。こゝに厚く御禮申し上げる。

8) 3,4,5-トリメトオキシフェニルエチルアミンをホルミル化し次に POCl_3 を用いて閉環反應を行つて合成した。融點 $91 \sim 92^\circ$ 、ピクラートの融點 $177 \sim 178^\circ$

第 1 圖

第 2 圖

第 3 圖

第 4 圖

メトオキシ-3,4-デヒドロイソキノリン又はその類似化合物と 6,7,8-トリメトオキシ-3,4-デヒドロイソキノリン系の化合物とは吸収スペクトルの上よりはつきりと區別が出来ると云ふ結論に達する。

ひるがえつてエピステファニンの吸収スペクトルを見るに $283\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.96$) に極大を有するたゞ一つの幅の廣い大きな吸収を示すのみであつて、その形と位置及び高さは 6,7,8-トリメトオキシ-3,4-デヒドロイソキノリンのそれとよく類似して居るのである。之に反し 6,7-デメトオキシ-3,4-デヒドロイソキノリンとは明かに大きな差異を示して居る。

以上の事實より我々はエピステファニンの構造中には VIII 式の構造がなければならないと斷ずるものである。この場合 VII 式に相當する吸収はさきに述べた如くその強度が VIII にくらべて小なるためその大部分が打消されてしまつたものと推定する。

従つてエピステファニンの骨格中には VII と VIII よりなる V があるわけであり結論としてエピステファニンの構造は I 若しくは III でなければならず、II 又は IV はその可能性がないと斷ずるものである。

京都大學醫學部藥學科教室 (昭和 23 年 9 月 7 日受理)

Summary

Absorption spectrum of epi-stephanine was compared with those of a large number of compounds of dihydro-isoquinoline series in order to discuss the structure of epi-stephanine. (Received September 7, 1948)

2. 石黒武雄, 加藤貞武, 柳生正見: ポリエチレングリコール及び其誘導體の研究 (第 4 報)¹⁾, ギ及びトリエチレングリコールの硝化に就て

Takeo Ishiguro, Sadatake Katoo and Seiken Yagyu: Polyethylene-glycol and Its Derivatives. IV. Nitration of Di- and Tri-ethyleneglycol.

Diäthylenglykoldinitrat に関しては既に Rinkenbach 氏等^{2),3),4)} 及び Hough 氏⁵⁾ の報告があるが Triäthylenglykoldinitrat については未だ文献に記載なく新研究である。これらのニトロ化合物は特殊の性質及び用途を有するにも拘らず本邦に於ては未だ研究報告されたものを見ないし又上記文献記載以外に多少の新知見を得たので茲に主なる結果を抄録し簡単に報告⁶⁾ する。

1) 硝化操作は大體文献^{2),3)} に従ひ、なほ Nitroglycerin 及び Äthylenglykoldinitrat の製法を參考にした。

2) 脱水値と收得率。混酸の脱水値 1.61~5.00 間に實驗した。但し脱水値は次の計算式による。 $xS/(yS+zG)$ ここに S は使用した混酸の量 (g), G は使用したヂエチレングリコール 又は トリエチレングリコールの量 (g), x は混酸中の H_2SO_4 の百分率, y は同じく水の百分率, z は常數にしてヂエチレングリコールの場合には 33.96 であり、トリエチレングリコールの場合には 24.00 が與へられる。第 1 表實驗番號 1~8 に用いた硝酸は比重 1.50 (濃度 94.6~96.7%), 硫酸は比重 1.84 (濃度 96~98%) で、硝酸は各番號とも HNO_3 として理論當量の 1.65 倍を用ひ、反應時間は 60 分とした。脱水値 2.5~3.5 間では Diäthylenglykol-dinitrat の收得率は約 80% にして、この範圍では脱水値の變化に對する影響は認められない。脱水値 4.0 の場合に最高を示し 84% の收得率であつた。

實驗番號 10~15 は混酸の原料に比重 1.42 の稀硝酸を用ひた場合を示す。番號 2 と 14, 15 を比較して明かなる如く硝化に稀硝酸を用ひることは不利である。

- 1) 第 1~3 報, 本誌 63, 282, 471 [昭 18]; 64, 294 [昭 19]. 2) Wm. H. Rinkenbach; Ind. Eng. Chem. 19, 925 [1927]. 3) Wm. H. Rinkenbach, H. A. Aaronson; Ind. Eng. Chem. 23, 160 [1931]. 4) Wm. H. Rinkenbach, W. O. Snelling; A. P. 1686344; C. 1928 II, 2597. 5) A. Hough; E. P. 341456; C. 1931 II, 767; E. P. 382123; C. 1933 I, 553; Can. P. 325098; C. 1934 II, 1686.

- 6) 昭和 18 年 4 月第 63 回日本藥學會總會; 講演報告。