456. 落合英二, 岡本敏彦, 菅沢 勉, 谷 英郎: Aconitum-Alkaloide. (第2報)¹⁾田代山ブシ *Aconitum tasiromontanum* Nakai のアルカロイドに就いて

Eiji Ochiai, Toshihiko Okamoto, Tsutomu Sugasawa, and Hidewo Tani:

Aconite Alkaloids. II. On the Alkaloids of *Aconitum tasiromontanum* Nakai.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Tokyo*)

著者等は 1951 年 8 月中旬那須三斗小屋附近の森林地帯 (海拔約 1200 m) に開花中のアコニット群落を発見し其根部を採集して含有アルカロイドを検索した。植物は殆んど一箇所に群生し, 中井猛之進教授の御鑑定により「田代山ブシ」*Aconitum tasiromontanum* Nakai と決定したものである。

本植物生根 (烏頭及び附子の混合物) を 3%塩酸冷浸法により処理し約 0.1%の収量で粗製塩基を得た。之を 5%塩酸に溶解し, 濃アンモニア水で析出する部分 (粗塩基に対し約 64%) 及びその母液を硫酸で飽和後クロロホルムで抽出して得られる無晶形部分 (粗塩基に対し約 9.8%) に分離した。前者を実験の部記載の如き前報所法のクロマトグラフ法²⁾により精製し Hypaconitin (約 5.6%), Mesaconitin (約 45.7%), Aconitin (3.7%) 及び Ignavin (約 1.75%) を純粋に分離した。本植物根塩基成分の特徴は Mesaconitin が圧倒的で Hypaconitin 及び Aconitin の含量少き事及び少量ながら著者等が始めて勝山ブシから発見した Ignavin³⁾ を含有する事である。

終りに植物鑑定の労を賜つた東京科学博物館の中井猛之進博士及び原料産地に指示を与えられた千葉大薬学部 の萩庭丈寿博士の御好意に謹謝する。

実 験 の 部

粗塩基の抽出 原料生根 (1951 年 8 月 16~17 日採集) を前報記載の法に従い 3%塩酸で抽出して粗塩基とし, 之を更に 5%塩酸に溶かし, 濃アンモニア水でアルカリ性として析出する部分 (分割 I) 及びその母液を硫酸で飽和後クロロホルムで抽出した部分 (分割 II) に分離した。Table I は原料生根 10 kg に就いて行つた実験の結果である。

Table I*

	冷 浸 番 数			計	
	1	2	3	g	%
粗 製 塩 基 (g)	7.1	3.07	1.38	11.55	0.12
分 割 I (g)	4.69	2.05	0.59	7.33	0.07
分 割 II (g)	0.40	0.47	0.26	1.13	0.01

* 各冷浸の期間は一週間である。

分割 I のクロマトグラフによる分離精製 全量 14.3 g を少量のクロロホルムに溶かし, 常法通りアルミナ柱によるクロマトグラフを行い, 展開液として濃アンモニア水飽和のクロロホルム又は同液とベンゾール 4:1 及び 9:1 の混液を用い更にアセトン, 次いでメタノールを用いた²⁾。Fig. 1 は第一回目のクロマトグラフの結果を示したもので, アルミナ 100 cc を内径約 1.4 cm のガラス管に充填した層を用い, 展開液として濃アンモニア水飽和のクロロホルム, 次いでアセトン, 更にメタノールを用いた。図に於いて横軸は展開流出液の cc 数, 縦軸上半部は各流出液 10 cc の蒸留残渣の g 数, 縦軸下半部は各々 10 cc 蒸留残渣をメタノールで処理して得られる結晶の分解点を示す事前報¹⁾と同様である。Fig. 2 及び Fig. 3 は夫々 Fig. 1 の A₁ 及び A₂ 分割部を同様に処理した結果を示す。以下 Fig. 4~6 は夫々図中に示す如く分解点の近似する前回クロマトグラフの分割を合し, 各図中に附記した条件で同様のクロマトグラフを行つた結果を示す。

* Motofuji-cho, Bunkyo-ku Tokyo.

1) 第1報: 本誌 72, 816 (1952)。

2) 実験の結果展開液として, 濃アンモニア水で飽和のクロロホルムだけよりもベンゾール少量を加えた方が, Hypaconitin と Aconitin, Mesaconitin との分離が良好な事が判つた。

以上の操作の後 C₁ 及び F₁ 分割をメタノールより再結晶し、Zp 188~191° の柱品を得。本物質は Zp 245~246° 柱状の金塩を作り、夫々標準品との比較により Hypaconitin なる事を決定した。F₂ 分割を臭化水素酸塩として2回水から再結晶後塩基を遊離し、メタノールから再結晶し Zp 202~204° の六角板晶を得、標準品との比較により Aconitin なる事を決定した。B₃, D₃, E₂ 及び F₄ 分割をメタノールから再結晶すれば、Zp 208~209°, $[\alpha]_D^{25} = +25.29^\circ$ (CHCl₃) の柱品を得。C₃₃H₄₅NO₁₁ 計算値 C 62.7, H 7.2, N 2.2, 実験値 C 62.78, H 7.25, N 2.77. HClO₄-塩: Zp 217~220° の柱品 (酒精より)。両者夫々標準品との比較により Mesaconitin なる事を決定した。次にメタノール及びアセトン分割を合し、今一回同様のクロマトグラフを行い得られる結晶をアセトン-メタノールから再結晶し Fp 172~174°, $[\alpha]_D^{25} = +88.1^\circ$ (CH₃OH)³⁾ の針品を得。塩酸塩: 柱品。

Table II

Alkaloide	分離量 (g)	収量 (%)
Hypaconitin	0.80	5.60
Aconitin	0.54	3.78
Aconitin+Mesaconitin	0.24	1.68
Mesaconitin	6.53	45.70
無晶形分割	0.60	4.20
アセトン分割	2.76	19.30
メタノール分割	2.45	17.10
Ignavin	0.25	1.75

(水より) Zp 243~246°. 両者夫々標準品との比較により Ignavin なる事を決定した.

Table II に分割 I 14.3 g より分離した結果を示す.

東京大学医学部薬学科

Summary

Aconitum tasiromontanum Nakai roots (Tashiroyamabushi) were collected in the forests around Nasu-Sandogoya, in central Japan, and their alkaloid content was examined. Crude base was obtained in approximately 0.1% yield as against fresh root. Of the crude base, 64% precipitate out from the hydrochloric acid solution upon the addition of ammonia water, and 9.8% are obtained by extraction of its mother liquor with chloroform. Purification of the former by chromatography yielded hypaconitine, mesaconitine, aconitine, and ignavine, as crystalline bases. The characteristics of this plant are that its alkaloid contains a very large amount of mesaconitine, a small amount of hypaconitine and aconitine, and that it contains, although in a small amount, the newly found ignavine.

(Received September 15, 1952)

3) 第1報所報の Ignavin の比旋光度 +58.27° とあるのは +85.27° の誤植で茲に訂正する (本誌 72, 820).