144. 落合英二, 岡本敏彦, 坂井進一郎: Aconitum-Alkaloide (第7報¹⁾)

各地産のトリカブト属植物塩基に就いて その2

Eiji Ochiai, Toshihiko Okamoto, and Shin-ichiro Sakai: Aconite Alkaloids. VII.

On the Bases Contained in Domestic Aconite Species. (2).

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Tokyo)

I. 秋田県鹿角郡トロコ産トリカブト塩基 本植物はトロコ温泉バス終点から八幡平山道を約 700~800 m 登った右側の湿原中に自生するもので、その産地及び成分から考えてオクトリカブト *Aconitum subcuneatum* Nakai である事が推定出来るが種名を確定し得ないので暫時 Ochiai Nr. 9 と記録する。1953 年 8 月 7 日原地でその根部 4.93 kg を採取、これを天日乾燥して 1.215 kg を得。うち 1.165 kg につき 3% 塩酸冷浸法で塩基を抽出し、粗塩基 8.3 g (乾燥根の 0.71%) を得た。本粗塩基の UV-スペクトル測定するに Fig. 1 に示す如く $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 258 m μ の Jesaconitin の存在が予想される。これをアンモニア析出塩基 3.65 g と水溶性塩基 2.73 g とに分離した。

A. アンモニア析出塩基 Al_2O_3 層を吸着層とし順次濃アンモニア水飽和とクロロホルム ($\text{NH}_3\text{-CHCl}_3$ と略記)、アセトン、メタノールを展開液とするクロマトグラフにより分離し、 $\text{NH}_3\text{-CHCl}_3$ の前流分とメタノール流出分からそれぞれ結晶性分割を得た。前者を更に $\text{NH}_3\text{-CHCl}_3$ を展開液とするクロマトグラフに付し、各分割を臭化水素酸処理により析出する粗 Aconitin-HBr 塩の結晶を除去した母液から遊離した塩基を前記クロマトグラフの $\text{NH}_3\text{-CHCl}_3$ 流出の無晶形分割と合せ、同様のクロマトグラフ法を繰返し、同時に各分割の UV-スペクトル推定により Jesaconitin の含量を検し、その含量大なる部分を過塩素酸塩として処理し、粗 Jesaconitin- HClO_4 塩の結晶を分離した。

又メタノール流出分から得られる結晶は更に3%メタノール含有クロロホルムを展開液とするクロマトグラフ法により精製し、結晶分割を集めてアセトンから再結晶する事により Fp 198~200° の針晶を得た。本物質は加熱に際し特異の現象を示し、先ず 130~140° で膨化熔融し放冷すれば約 120° で固化し、再度加熱すれば 190~200° で熔融し、放冷するも固化しない。結晶水を含まず。 $[\alpha]_D^{25}$: +77.71° (MeOH), Rf 0.61 (対照 Mesaconitin Rf 0.71) で Ignavin²⁾ に近似し、その UV-スペクトルも Benzoyl 基の存在を示す。本物質はその分析値から未だその組成を決定し得ないので、既知の塩基との異同を確認し得ないが暫く Toroko-Base I と仮称し、これを保留する。

B. 水溶性塩基 全量を前同様のクロマトグラフィーに付し、 $\text{NH}_3\text{-CHCl}_3$ の後流部から結晶性分割を得、これを石油エーテルから再結晶し Fp 85~88°, $[\alpha]_D^{25}$: +43.45° (MeOH) の針晶を得た。その UV-スペクトルは端吸収のみを示し IR-スペクトルは OH 並びに OCH_3 の存在を示す。Rf 0.82 (対照 Mesaconitin Rf 0.71) である。その分析値は $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{O}_6\text{N}$ に一致し、3 個の OCH_3 と 1 個の N-CH_3 或いは $\text{N-C}_2\text{H}_5$ を有する事が判るが、未だ確定に到らず暫く Toroko-Base II と仮称し保留する。

次に前記クロマトグラフの 3% MeOH- CHCl_3 流出分の結晶分割をメタノールから再結晶し、Zp 325~326° の三角柱晶 (Rf 0.70) と Fp 207~209° の斜方柱晶 (Rf 0.75) (両者対照 Mesaconitin Rf 0.71) の少量を捕捉した。共に分析資料不十分で組成未詳であるがそれぞれ Toroko-Base III 及び IV と仮称して保留する。

前記 A 及び B の分析結果を Table I に示す。

1) 第6報: 落合, 岡本, 坂井: 本誌 75, 545 (1955).

2) Rf 0.57 (対照 Mesaconitin Rf 0.67) 第4報記載の如く、0.2% 酒石酸エーテル飽和水を移動層とし上昇法を用いたが、本溶媒は温度及び使用による組成変化のため Rf 値に変動を来たすので、常に対照既知物質 (この場合 Mesaconitin) を用いる必要がある。以後の実験でも同様である。

Fig. 1

Table I

NH ₃ 析出塩基 3.65 g			水溶性塩基 2.73 g		
塩基成分	mg	備考	塩基成分	mg	備考
Aconitin	72	Base 30 mg B·HBr 50 mg	Toroko-Base II (Fp 85~88°)	100	Rf 0.82
Jesaconitin	165	B·HClO ₄ 190 mg	CHCl ₃ -Frkt. 無晶形	240	
CHCl ₃ -Frkt. 無晶形	1200		Toroko-Base III (Zp 325~326°)	4	Rf 0.70
Aceton-Frkt. 無晶形	1064		Toroko-Base IV (Fp 207~209°)	4	Rf 0.75
Toroko-Base I (Fp 198~200°)	21	Rf 0.60	3% MeOH-CHCl ₃ Frkt. 無晶形	1032	
MeOH-Frkt. 無晶形	185		MeOH Frkt. 無晶形	218	

* 本表の全 Rf 値の対照 Mesaconitin Rf 0.71 である。

II. 猪苗代湖畔五万堂山産トリカブト塩基 本植物は福島県耶麻郡月輪村五万堂山麓御堂裏手に自生せる品種未確定のもので Ochiai Nr. 10 と記載する。1953 年 9 月 23 日開花中の生根 8 kg を採取し³⁾, 天日乾燥して 2.19 kg に減量, これを希酢酸-イオン交換樹脂抽出法⁴⁾により抽出し, 粗塩基 11.51 g (乾燥根の 0.53%) を得, 更に NH₃ 析出塩基 4.247 g と水溶性塩基 2.8 g とに分離した。

A. アンモニア析出塩基 本塩基の UV-スペクトル (Fig. 1) は $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 231 m μ 及び 258 m μ で Jesaconitin 及びベンズイル-アルカミンの存在が予想される。これを前同様のクロマトグラフに付し, 各分割毎に UV-スペクトルを測定し, その 231 m μ 及び 259 m μ の吸収を尺度として分離し, 先ず NH₃-CHCl₃ 展開の初流部分割に Benzoyl 分の吸収が認められるが, この部分は結晶性臭化水素酸塩を与えず, Aconitin は捕捉出来ない。これに続く分割に Anisoyl 分の吸収が認められるので, これを過塩素酸塩として処理し, 粗 Jesaconitin を分離した。更に続く分割部に第二の Benzoyl 基の山を示す結晶が得られ, その再結晶により Mesaconitin を分離した。次いで NH₃-CHCl₃ 展開の後流分に第二の Anisoyl 基の吸収が現われる (Fig. 2e)。本分割は結晶性過塩素酸塩を与えぬ点及びそのクロマトグラフの流出順位から考え, Jesaconitin と異なる塩基を主成分とする事が推定される。未だ結晶性に誘導出来ぬが暫く Gomando-Base II と仮称して保留する。メタノール流出部を更に 3% CH₃OH-CHCl₃ を展開液とするクロマトグラフで結晶性分割を得, これをアセトンから再結晶し Fp 199° 又は 140° の針晶を形成する塩基を捕捉した。即ちアセトン溶液を放冷して得られる針晶は Fp 199° で透明に熔融し, 又アセトン溶液を急冷して析出する針晶は 140° で不透明に膨化熔融し, 冷せば白色に固化。これを再び加熱すれば 140° では変化なく 199° で透明に熔融する。[α]_D²⁰: +76.60° (MeOH)。その UV-スペクトルは Benzoyl 基の存在を示し, IR-スペクトルでは OH 及び Benzoyl 基の吸収を認める。OCH₃ 基を有せず, Rf 0.60 (対称 Mesaconitin Rf 0.70) で Ignavin に近似するのみならず, 2 種の融点を示す点もこれと類似する。これ等の資料は Toroko-Base I とよき一致を示し, 更にその混融に依つても融点降下を示さない点から同一物と考えら

Table II

NH ₃ 析出塩基 4.247 g		水溶性塩基 2.8 g	
塩基成分	mg	塩基成分	mg
Jesaconitin-HClO ₄	464	CHCl ₃ -Frkt. 無晶形	683
Mesaconitin	20	3~5% MeOH-CHCl ₃ Frkt. 無晶形	1213
Gomando-Base II 無晶形	159	Gomando-Base III (Zp 320°)	10
CHCl ₃ -Frkt. 無晶形	1626	MeOH-Frkt. 無晶形	412
Gomando-Base I (Fp 198~200°)	75		
Aceton-Frkt. 無晶形	339		
MeOH-Frkt. 無晶形	224		

3) 本植物産地の発見及び採取に協力された千葉大学薬学部萩庭教授に感謝する。

4) 本誌 74, 1405 (1954)。

れるが分析値が一致せず、且つデータ不十分のため暫らく Gomando-Base I と仮称し、保留する。

B. 水溶性塩基 本部分を前同様のクロマトグラフに付し $\text{NH}_3\text{-CHCl}_3$, 3% MeOH-CHCl_3 , 5% MeOH-CHCl_3 及び MeOH で展開すると 5% MeOH-CHCl_3 流出部から少量の結晶分割を得、これを MeOH-Aceton から再結晶し Zp 320° の針晶を得た。その組成なお未決定であるが、暫らく Gomando-Base III と仮称し保留する。Table II は上記 A 及び B の結果を一括したものである。

本研究の費用は昭和 28 年度文部省科学研究費により支弁した。また赤外線スペクトル測定をして下さった塩野義製薬研究所松井芳樹氏に謹謝する。

実 験 の 部

I. トロコ産トリカプト A) アンモニア析出塩基 (Table III)

Table III

Frkt. Nr.	溶 媒	mg	備 考	Frkt. Nr.	溶 媒	mg	備 考
A. 試料 3.65 g (NH_3 析出塩基) Al_2O_3 300 cc 10 cc 毎分取							
1	$\text{NH}_3\text{-CHCl}_3$	1	Amorph	5~8		1134	Amorph
2		137	Zp 200~202°	9~15		569	"
3		350	Zp 168~180°	16~47	←Aceton	568	"
4		359	Amorph	48~50	←MeOH	121	Fp 182~195°
B. 試料 (A の Nr. 2~4) 771 mg Al_2O_3 100 cc 10 cc 毎分取							
1~5	$\text{NH}_3\text{-CHCl}_3$	71(+)	Zp 170~185°(39%)	12~35		40(-)	Amorph (50%)
6~11		513(+)	Amorph (47%)				
C. 試料 (A の Nr. 5~8 及び B の Nr. 1~11 の HBr 塩除去塩基) 949 mg Al_2O_3 100 cc 10 cc 毎分取							
1~8	20% ($\text{NH}_3\text{-CHCl}_3$)	245	Amorph (62%)	14~35		64	Amorph (59%)
9~13	含有 CHCl_3	447	" (60%)	36~40		135	" (46%)
D. 試料 (A の Nr. 9~15 及び B の Nr. 12~35, 水溶性部 a のクロマト NH_3 析出塩基) 844 mg Al_2O_3 100 cc 10 cc 毎分取							
1~7	30% ($\text{NH}_3\text{-CHCl}_3$)	229	Amorph (54%)	38~60		186	Amorph (39%)
8~14	含有 CHCl_3	77	" (64%)	61~70	←10% MeOH-CHCl_3	137	" (49%)
15~31	← $\text{NH}_3\text{-CHCl}_3$	52	" (52%)				
32~37		43	" (63%)				
E. 試料 (D の Nr. 1~7 及び D の Nr. 15~31) 272 mg Al_2O_3 50 cc							
1~9	10% ($\text{NH}_3\text{-CHCl}_3$) 含	131	Amorph (49%)	16~28	同上 10 cc 毎分取	18	Amorph (61%)
10~15	有 CHCl_3 5 cc 毎分取	52	" (55%)				
F. 試料 (C の Nr. 36~40 及び D の Nr. 38~70) 434 mg Al_2O_3 100 cc 10 cc 毎分取							
1~3	10% ($\text{NH}_3\text{-CHCl}_3$)	41	Amorph (51%)	21~40	←10% MeOH-CHCl_3	224	Amorph (42%)
4~20	含有 CHCl_3	64	" (37%)				
G. 試料 (C の Nr. 1~35 及び D の Nr. 8~14, 32~37, E の Nr. 10~28) 1.146 g Al_2O_3 200 cc 10 cc 毎分取							
1	10% ($\text{NH}_3\text{-CHCl}_3$)	80	Amorph (64%)	37~60		163	Amorph (64%)
2~12	含有 CHCl_3	299	" (60%)				
13~22		173	" (53%)				
23~36		59	" (72%)				
H. 試料 (B の Nr. 1~11 を HBr 塩とし再結, Zp 150~157° の塩を分解せる塩基) 224 mg Al_2O_3 100 cc 10 cc 毎分取							
2~6	10% ($\text{NH}_3\text{-CHCl}_3$)	52	(11%)	18~25		30	(24%)
7~17	含有 CHCl_3	98	(22%)	26~35	←MeOH	20	
I. 試料 (A の Nr. 48~50) 121 mg Al_2O_3 50 cc 5 cc 毎分取							
1~7	3% $\text{CH}_3\text{OH-CHCl}_3$	30	Amorph	10~12		32	Fp 180°
8		18	Fp 160~180°	13		"	Fp 160~165°
9		"	Fp 200°	14		"	Fp 160~165°

* 表中 (+), (-) は結晶 HBr 塩析出の有無を示す。

(%) は UV-スペクトル測定による Jesaconitin 含有率。

クロマト G の Nr. 1~12 を Perchlorat とし 130 mg を得. これをエタノールより再結晶し, Zp 230° 柱品の Perchlorat 60 mg を得. その母液より Zp 230° の Perchlorat 50 mg, また Nr. 13~22 より粗 Perchlorat 80 mg を得. $C_{35}H_{49}O_{12}N \cdot HClO_4$ 計算値 C 54.15, H 6.49, N 1.80, 実験値 C 55.07, H 6.52, N 1.81. クロマト H の Nr. 2~6 を HBr 塩とし水より再結晶し, Zp 150~165° の板晶を得. 更にこれを遊離し Methanol より再結晶し, Zp 199~202° 六角板晶の Aconitin 15 mg, その母液より更に 15 mg を得. また Nr. 7~17 を HBr 塩として水より再結晶し, Zp 150~160° の塩 50 mg を得. 遊離塩基 $[\alpha]_D^{25}$: +24.4° (11.05 mg/1.5 cc $CHCl_3$).

クロマト I の Nr. 10~14 を Aceton から再結晶すれば Fp 195~200°, Nr. 9 と混融し融点降下せず. これを集め更に Aceton から再結晶し Fp 198~200° 針晶を得. $[\alpha]_D^{25}$: +77.71° (8.3 mg/1.5 cc MeOH). 結晶水: 試料 4.370 mg, 130° 0.1 mm Hg で P_2O_5 上に乾燥. 減量 0.028 mg 又は増量 0.022 mg を示す. 実験値 C 73.84, H 7.32, N 3.05.

Fig. 2

B) 水溶性塩基 (Table IV)

Table IV

Frkt. Nr.	溶媒	mg	備考	Frkt. Nr.	溶媒	mg	備考
a. 試料 (水溶性塩基全量) 2.73 g Al_2O_3 160 cc				7 cc 毎分取			
4~7	NH_3-CHCl_3	654	Amorph (36%)	42~48		363	Fp > 290°
8~35		241	Fp 68~77°	49~57		210	Fp 196~203°
36~41	←3% MeOH- $CHCl_3$	1016	Amorph	58~66	←MeOH	197	Amorph
b. 試料 (a: Nr. 8~35) 226 mg Al_2O_3 40 cc				3 cc 毎分取			
3	1% MeOH- $CHCl_3$	13	Amorph	8~40		35	Amorph
4~7		173	Fp 68~78°	41~47	←MeOH	12	"
c. 試料 (a: Nr. 36~41) 968 mg Al_2O_3 70 cc				5 cc 毎分取			
2~4	NH_3-CHCl_3	233	Fp 55~79°	21~31		163	Amorph
5~15		172	Amorph	32~45		254	"
16~20	←3% MeOH- $CHCl_3$	40	Fp 155~156°				

<i>d.</i> 試料 (<i>a</i> : Nr. 42~48) 318 mg Al_2O_3 50 cc 5 cc 毎分取					
1~10 3% $\text{MeOH}-\text{CHCl}_3$	242	Amorph	40~45	4	Amorph
11~39	50	Zp 318~323°			
<i>e.</i> 試料 (<i>a</i> : Nr. 49~57) 155 mg Al_2O_3 30 cc 5 cc 毎分取					
1~4 5% $\text{MeOH}-\text{CHCl}_3$	12	Amorph	9	10	Zp 200~280°
5	13	Zp 309~320°	10~12	26	Zp 301°
6~8	81	Fp 188~202°	13~22	10	Amorph
<i>f.</i> 試料 (<i>e</i> : Nr. 6~8 の結晶) 30 mg Al_2O_3 10 cc 3 cc 毎分取					
9~11 2% $\text{MeOH}-\text{CHCl}_3$	12	Zp 201~250°	17~20	4	微晶
12~16	8	Fp 199~203°			
<i>g.</i> 試料 (<i>f</i> : Nr. 9~11, <i>e</i> : 6~8 の再結晶母液よりの結晶 Zp 199~240°) 16 mg Al_2O_3 10 cc 3 cc 毎分取					
1~8 2% $\text{MeOH}-\text{CHCl}_3$		微晶	13~29	13	Fp 200~207°
9~12	2	Zp 295~305°			

<i>h.</i> 試料 (<i>a</i> : Nr. 4~7 の再沈澱水溶部, <i>c</i> : Nr. 2~4) 523 mg Al_2O_3 100 cc 10 cc 毎分取					
1~15 $\text{NH}_3-\text{CHCl}_3$	71	Amorph	31~35 ←3% $\text{MeOH}-\text{CHCl}_3$	137	Fp 45~60°
16~30	130	Fp 65~80	36~45	92	Amorph

クロマト *d* の Nr. 11~39, *e* の Nr. 5 を Methanol より再結晶し Zp 325~326° (308° で湿潤) の柱晶を得。実験値 C 75.36, H 8.43.

クロマト *b* の Nr. 4~7, *h* の Nr. 16~35 を石油エーテルより再結晶して Fp 85~88° の針晶を得。 $[\alpha]_D^{25}$: +43.45° (18.64 mg/1.5 cc MeOH). IR-スペクトル: 2.92, 3.03 μ (OH), 8.95~9.18 μ (中広い) (エーテル). 分析値: $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{ON}_6$ 計算値 C 65.88, H 8.98, N 3.20, 3 OCH_3 21.28, 4 OCH_3 28.37, $\text{N}-\text{CH}_3$ 3.44 ($\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5$ とすると 6.64), 実験値 C 65.69, 66.15, H 8.93, 8.84, N 3.08, OCH_3 21.78, 22.96, $\text{N}-\text{CH}_3$ 2.79 ($\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5$ とすると 5.39).

クロマト *e* の Nr. 6~8 をメタノールから再結晶すると Fp 199~203° の斜方柱晶と Fp 199~278° の結晶に分れる。クロマト *g* の Nr. 13~29 をメタノールから再結晶すれば Fp 207~209° の斜方柱晶を得。後者の分析値は C 64.12, H 8.74 である。

II. 五万堂産トリカプト A) アンモニア析出塩基 (Table V)

Table V

Frkt. Nr.	溶 媒	mg	備 考	Frkt. Nr.	溶 媒	mg	備 考
<i>A.</i> 試料 (NH_3 析出塩基全量) 4.247 g Al_2O_3 200 cc 6 cc 毎分取							
6 $\text{NH}_3-\text{CHCl}_3$	298	Amorph (48%)	21~56	120	Amorph (35%)		
7~8	643	" (67%)	57~68 ←Aceton	339	" (45%)		
9~16	1606	" (56%)	69~86 ←MeOH	744	" (5%以下)		
17~20	182	" (52%)					
<i>B.</i> 試料 (<i>A</i> : Nr. 6) 296 mg Al_2O_3 80 cc 6 cc 毎分取							
3 10% ($\text{NH}_3-\text{CHCl}_3$)	7	Amorph (35%)	8~9	10*	Amorph (74%)		
4~6 含有 CHCl_3	51	" (63%)	10~30 ←MeOH	13	"		
7	212	" (51%)					
<i>C.</i> 試料 (<i>A</i> : Nr. 9~16) 1.606 g Al_2O_3 200 cc 6 cc 毎分取							
3~5 20% ($\text{NH}_3-\text{CHCl}_3$)	15	Amorph (37%)	31~51	408	Amorph (42%)		
6~8 含有 CHCl_3	43	" (61%)	52~75	11*	" (65%)		
9~30	683	" (62%)	76~100 ←MeOH	204*	" (62%)		
<i>D.</i> 試料 (<i>A</i> : Nr. 17~20, <i>B</i> : Nr. 7, <i>C</i> : Nr. 31~51) 802 mg Al_2O_3 150 cc 6 cc 毎分取							
1~2 20% ($\text{NH}_3-\text{CHCl}_3$)	12	Amorph (48%)	33~55	136*	Amorph (65%)		
3~5 含有 CHCl_3	78	" (79%)	56~70	35*	" (67%)		
6~32	494	" (45%)					
<i>E.</i> 試料 (<i>C</i> : Nr. 6~32) 494 mg Al_2O_3 100 cc 6 cc 毎分取							
5~6 20% ($\text{NH}_3-\text{CHCl}_3$)	13	Amorph (79%)	26~34	30	Amorph (36%)		
7~8 含有 CHCl_3	25	" (57%)	35~45	60	" (51%)		
9~16	166	一部結晶 (36%)	46~68	32	" (43%)		
17~25	85	Zp 206~208° (34%)	69~73 ←MeOH	29	" (39%)		

F. 試料 (E: Nr. 9~16) 166 mg Al_2O_3 50 cc 6 cc 毎分取

3~8 20% ($\text{NH}_3\text{-CHCl}_3$) 74 Zp 206~208° (39%) 16~28 6 微晶
9~15 含有 CHCl_3 59 " (35%)

G. 試料 (B: Nr. 8~30, C: Nr. 52~100, D: Nr. 33~70) 352 mg Al_2O_3 100 cc 6 cc 毎分取

3~9 30% ($\text{NH}_3\text{-CHCl}_3$) 70 Amorph (57%) 67~89 28 Amorph (49%)
10~30 含有 CHCl_3 159 " (76%) 90 ← MeOH 13 " (51%)
31~66 18 " (46%)

H. 試料 (A: Nr. 69~80) 744 mg Al_2O_3 100 cc

1 $\text{NH}_3\text{-CHCl}_3$ 224 Amorph 2 3% MeOH- CHCl_3 300 Fp 182~189°

I. 試料 (H: 第2流分) 300 mg Al_2O_3 50 cc 10 cc 毎分取

1~12 3% MeOH- CHCl_3 63 Amorph 19~30 91 Fp 200°
13~18 100 Fp 188~200°

* 第二のアニス酸型 UV-スペクトルの山の現われる部分.

なお Fig. 2 にクロマト A の UV-スペクトルの変化並びにクロマト G Nr. 18 の第二のアニス酸型 (Gomando-Base II) の UV-スペクトルを示す.

クロマト E の Nr. 17~25, F の Nr. 3~15 を Methanol より再結晶し Mesaconitin Zp 208~209° 20 mg を分離. クロマト A の Nr. 7~8, C の Nr. 9~30, D の Nr. 3~5 を Perchlorat とし 2 回エタノールより再結晶し, Zp 232° 柱晶の Jesaconitin Perchlorat 464 mg を分離した. $[\alpha]_D^{25}$: -10.71° (70 mg/1.5 cc CHCl_3).

クロマト H 及び I の結晶を Aceton より再結晶し Fp 199° (140° で不透明に膨化) の針晶 75 mg を得. $[\alpha]_D^{20}$: +76.60° (26.045 mg/1.5 cc CH_3OH). 実験値 C 70.24, 71.67, H 6.88, 6.80, N 2.54, OCH_3 0.49. IR-スペクトル 2.97 μ (OH), 5.82, 6.25, 6.33, 7.87 μ (OCOC_6H_5).

Toroko-Base I (Fp 198~200° (138~140° で膨化)) との混融で, 先ず 137~140° で湿潤し, Fp 198~200° を示す. 即ち融点降下を認めず.

B) 水溶性塩基 (Table VI)

Table VI

試料 (水溶性塩基全量) 2.8 g Al_2O_3 300 cc 10 cc 毎分取

Frkt. Nr.	溶媒	mg	備考	Frkt. Nr.	溶媒	mg	備考
1~85	$\text{NH}_3\text{-CHCl}_3$	683	Amorph	112~126	←5% MeOH- CHCl_3	140	微針晶
86~95	←3% MeOH- CHCl_3	657	"	127~135		93	"
96~111		333	"	136~153	←MeOH	412	Amorph

Nr. 112~135 より 18 mg の Zp 308~312° の粗結晶を得. これを Aceton-MeOH より再結晶し Zp 320° の針晶 10 mg を得. Rf 0.64 (対照 Mesaconitin Rf 0.64). 実験値 C 72.16, H 8.09. IR-スペクトル 2.90, 3.09 μ (OH), 6.01 μ ($\text{C}=\text{C}$).

東京大学医学部薬学科

Summary

Alkaloidal components were extracted from the aconite collected at Toroko (Akita Prefecture) (Ochiai No. 9) and at Gomando (Fukushima Prefecture) (No. 10) yielded, as the crystalline alkaloids, aconitine and Toroko-base I (tentative designation) from the ammonia precipitate, Toroko-bases II, III, and IV (all tentative designations) from the water-soluble portion and jesaconitine (as perchlorate) from the ammonia precipitate. Toroko-base I comes as needle crystals melting at 198~200° (sinters once at 130~140°), $[\alpha]_D^{20}$: +77.71° (MeOH), has a benzoyl group, but its composition has not been determined as yet. Toroko-base II comes as needle crystals of m.p. 85~88°, $[\alpha]_D^{25}$: +43.45° (MeOH), agrees with $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{O}_6\text{N}$, and possesses three methoxyls and one N-methyl (or N-ethyl) group. Toroko-base III, m.p. 325~326° (decomp.), and Toroko-base IV, m.p. 207~209°, have not been characterized as yet.

Ammonia precipitate of No. 10 base yielded jesaconitine, mesaconitine, and a base clearly different from jesaconitine and possessing an anisoyl group and this was tentatively designated as the Gomando-base II. It failed to form a crystalline perchlorate. Another base, possessing a benzoyl group, was obtained as needle crystals of m.p. 199° (sinters once at 140°), $[\alpha]_D^{20} : +76.60$. Its mixed fusion with the Toroko-base I showed no depression of the melting point but the analytical values did not agree that it was tentatively designated as the Gomando-base I. A base was obtained as needle crystals of m.p. 320°(decomp.) from the water-soluble portion and was tentatively designated as the Gomando-base III pending clarification of its composition.

(Received January 25, 1955)

145. 山口一孝, 福島清吾, 伊藤みよ子 : 分光反射率測定の分析的応用に関する研究
(第5報¹⁾) 沱紙上色素斑点の分光反射率と色素量の関係について

Kazutaka Yamaguchi, Seigo Fukushima, and Miyoko Ito : Studies on Analytical Applications of Reflectancy Determination. V. Relation between Reflectancy and Amount of Spotted Dye on the Filter Paper.

(National Hygienic Laboratory*)

著者等²⁾ は第1報で食用タール色素類の沱紙上色素斑点の分光反射率測定による定性的確認に関し報告したが、今回色素濃度と反射率との定量的関係に関し検討を行い、一知見を得た。

供試色素 各色素の代表として Rose Bengal (555 m μ), Sunset Yellow (475 m μ), Diamond Green (620 m μ), Water Blue (610 m μ) の4種を選んだ。これら色素の吸収スペクトルは Fig. 1 に示すようにカッコ内の波長部位に於いて最小反射率を示す。

Fig. 1

供試色素の反射
スペクトル

* Tamagawa-yaga, Setagaya-ku, Tokyo.

1) 第4報 : 山口, 福島, 大幡, 伊藤 : 本誌 74, 2335 (1954). 2) 山口, 藤井, 太幡, 加藤 : 本誌 74, 1322 (1954).