247. 落合英二, 岡本敏彦, 中島全二, 菅澤 勉, 藤澤圭吾: Aconitum-Alkaloide (第10報¹⁾)

本邦各地産のトリカブト属植物塩基に就いて その 5

Eiji Ochiai, Toshihiko Okamoto, Zenji Nakajima, Tsutomu Sugasawa, and
Keigo Fujisawa: Aconite Alkaloids. X. On the Bases contained
in Domestic Aconite Species. (5).

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

既報の如く陸奥下北半島下風呂及び佐久間産のトリカブトはアルカロイド含量多く且つ特異な成分を有する点注目に値する, われわれは同種植物源を求むるため下北半島に於けるトリカブト野生地を探索し今日迄 Fig. 1に示す産地を発見しそれぞれ資料を採取した. この中下風呂, 佐久間, 尻屋, 岩屋産のトリカブト成分に関しては既報の如くであり, 又大畑蛇浦産のトリカブト成分に関しては後報に譲りその他の地区採集品に関する分析結果を一括して報告する.

1. 大 間	6. 大 畑	11. 近川天ヶ森
2. 蛇 浦	7. 大 湊	12. 滝ヶ沢
3. 易国間	8. 栗 山	13. 砂子又
4. 佐久間	9. 田名部	14. 蒲野沢
5. 下風呂	10. 上田屋	15. 岩 屋
		16. 尻 屋
		17. 尻 旁

Fig. 1

採集品は全部それぞれ乾燥根のみで暗葉なきため Nr. を記録せず, 塩基抽出の結果を Table I に示す. 塩基含量は乾燥根に対し約 1% である. これ等の塩基を各実験の部記述の如くクロマトグラフに付し結晶性塩基とし

Table I

産 地	乾 燥 根 g	粗 総 塩 基		区 分	
		g	%	NH ₃ 析出部 (g)	水溶部 (g)
蒲 之 沢	830	6.405	0.77	3.75	1.40
上 田 屋	690	7.814	1.13	分離せず	
栗 山	360	3.990	1.11	"	
砂 子 又	200	2.528	1.25	"	
尻 旁	410	6.333	1.30	"	
滝 ヶ 沢	570	5.100	0.90	"	
近川天ヶ森	450	4.760	1.05	1.911	1.929

て CHCl₃ 分割より Aconitin と Mesaconitin を大体共通に分離し, かつ二三の例を除き Aconitin の量が Mesaconitin を越える事, 尻屋岩屋と同様な事を知った. 又砂子又及び尻旁産を除き CHCl₃ 後流分割とアセトン前流分割から小針状に結晶する Zp 315~325° の新成分を又天ヶ森から Zp 295~297° の針晶を分離した. 前者は互に一致する Rf 値を示し同物質なる事が推定されるが栗山産の Zp 325° 以上の塩基に一回の分析を行いかつ滝ヶ沢の Zp 315° の塩基に付き UV-スペクトルが端吸収を示す事を明かにしただけである. かつ IR-スペクトルは栗山, 上田屋の塩基は 2.8 μ に OH の吸収を示し又 6.01 μ に二重結合の吸収を示しかつ fingerprint もよく一致するが滝ヶ沢産の塩基は 2.9 μ に OH, 6.01 μ に二重結合の吸収を示すが fingerprint の吸収が栗山, 上田屋産とやや異なる. 近川天ヶ森産は $[\alpha]_D^{25}$: +49.16° (CH₃OH) を示し分析値が C₂₀H₂₅O₃N に一致する事を推定したに留る. Table II に分析結果を一括するがこれにより砂子又と尻旁, 又蒲之沢, 栗山, 滝ヶ沢, 上田屋産のものはそれぞれ同一品種でかつ尻屋, 岩屋産のものと異なる事が推定される. 天ヶ森産のものも同様である.

* Motofuji-cho, Bunkyo-Ku, Tokyo. 1) 第 9 報: 本誌 75, 638(1955).

Table II

産 地	粗 塩 基 (g)	Aconitin (mg)	Mesaconitin (mg)	新 成 分 (mg)	無晶形塩基 (mg)		
					クロマト CHCl ₃ 部	Me ₂ CO部	MeOH部
栗 山	3.99	10 弱	10 弱	Zp 325° 以上 Rf=0.72 10 mg	383	1000	330
蒲之沢	3.75	75	10	Zp 325° 以上 Rf=0.725 6 mg	480	350	360
上田屋	5.65	210	22	Zp 325° 以上 10 mg	980	747	1040
滝ヶ沢	5.10	340	123	Zp 315~316° Rf=0.728 10 mg	337	225	735
砂子又	2.528	8	18	—	—	130	724
尻 旁	6.333	20	15	—	660	600	540
近川天 ヶ森	4.760	—	460	Zp 295~297° 39 mg	254	784	1167

赤外吸収スペクトルを測定していただいた塩野義製薬研究所松井芳樹氏に感謝する。また本研究は昭和 29 年度文部省科学研究費を以つて施行せるものである。

実 験 の 部

蒲之沢採集品.

Nr	溶 媒	備 考	Nr	溶 媒	備 考
A. 試料 (NH ₃ 析出塩基) 3.75 g Al ₂ O ₃ 60 cc; 10 cc 毎分取.					
1~3	CHCl ₃	柱 晶 (+)	16~18	Me ₂ CO	針 晶
4~8	"	油 状	19~25		油 状
9~15	"	針 晶	26~	MeOH	無 晶 形
B. 試料 (A: Nr 1~3 より HBr 塩除去の塩基) 94 mg Al ₂ O ₃ 30 cc 10 cc 分取.					
1~3	CHCl ₃	六角板状 (+)			
4~6	"	柱 晶 Zp 208°			
7~	"	油 状			

(+) (-) は HBr 塩が析出・不析出を示す。

A の Nr. 1~3 は HBr 処理により HBr 塩除去, 母液からの塩基を B のクロマトにかける。B の Nr 1~3 も HBr 処理により HBr 塩除去, 母液を前同様に処理し微量の Mesaconitin を得。HBr 塩は塩基を遊離しメタノールから再結晶し Zp 201° の Aconitin 75 mg を得。B の Nr 4~6 は Mesaconitin である Mesaconitin の量合計 10 mg。A の Nr 9~15 及び 16~18 の結晶をメタノールから再結晶し Fp 325° (Zp) の小針晶 10 mg 弱を得。

上田屋採集品.

試料 (総粗塩基): 7.814 g Al₂O₃ 100 cc; 10 cc 毎分取.

Nr	溶 媒	備 考	Nr	溶 媒	備 考
1~5	NH ₃ ・CHCl ₃	柱 晶	19~21	Me ₂ CO	針状 Zp 300~315°
6~9	"	油状 HBr, HCl HClO ₄ 塩非結晶	22~29	"	油状
10~18	"	針状 Zp 300~315°	30~	MeOH	油状

Nr 1~5 を前同様に処理し Aconitin 210 mg Mesaconitin 22 mg を得。Nr 10~18 及び 19~21 の結晶部をメタノール, アセトンから再結晶し Zp 325° 以上の小針状 10 mg を得。

栗山採集品.

試料 (総粗塩基) 3.99 g Al₂O₃ 80 cc 10 cc; 毎分取.

Nr	溶 媒	備 考	Nr	溶 媒	備 考
1~6	NH ₃ ・CHCl ₃	柱 晶 (+)	17~20	Me ₂ CO	油状 HClO ₄ 塩非結晶
7~10	"	油状 150 mg	20~	MeOH	油状
11~16	"	小針状 Zp 315~316			

Nr 1~6 を前同様に処理し Aconitin 10 mg 以下, Mesaconitin 10 mg 以下を得。Nr 11~16 を再びクロマトグラフし得る針晶をメタノール・アセトンより再結晶し Zp 325° 以上のもの 10 mg を得。分析値 C 74.96, H 8.27, N 4.21.

砂子又採集品.

試料 (総粗塩基) 2.528 g Al₂O₃ 100 cc; 10 cc 毎分取.

Nr	溶 媒	備 考	Nr	溶 媒	備 考
1~5	NH ₃ ・CHCl ₃	柱状 (+)	10~19	Me ₂ CO	油 状

6~7	"	結晶+油(-)	20~	MeOH	油 状
8~9	"	油状(微量)			
Nr 1~7 の処理により Aconitin 8 mg Mesaconitin 18 mg を得.					
尻勞採集品.					
試料(総粗塩基) 6.333 g Al_2O_3 80 cc; 10 cc 毎分取.					
Nr	溶 媒	備 考	Nr	溶 媒	備 考
1~5	$NH_3 \cdot CHCl_3$	柱晶(+)	14~18	MeCO	油状 HCl HBr $HClO_4$ 塩結晶
6~13	"	油状(-) $HClO_4$ 塩非結晶	19~	MeOH	油状
Nr 1~5 より Aconitin 20 mg Mesaconitin 15 mg を得.					
滝ヶ沢採集品.					
Nr	溶 媒	備 考	Nr	溶 媒	備 考

A. 試料(総粗塩基) 5.1 g Al_2O_3 80 cc; 10 cc 毎分取.

2~5	$NH_3 \cdot CHCl_3$	柱晶(+)	15~17	Me_2CO	結晶 Zp 290~310°
6~7	"	油状	18~28	"	油状
8~14	"	結晶 Zp 290~310°	29~	MeOH	状油

B. 試料(A. Nr 2~5 の HBr 塩除去塩基) 415 mg Al_2O_3 50 cc; 10 cc 毎分取.

1~4	$NH_3 \cdot CHCl_3$	六角晶(+)	13~25	"	油状
5~12	"	柱晶(-)			

A の Nr 2~5 及び B の Nr 1~4 及び 5~6 より Aconitin 340 mg B の Nr 7~12 より Mesaconitin 123 mg を得. A の Nr 8~17 の結晶をメタノール・アセトンより再結晶し Zp 315~316° の小針晶 10 mg を得.

近川天ヶ森採集品.

総塩基 4.76 g を 5% HCl に溶かすに不溶部多きため少量の $CHCl_3$ にとり, $CHCl_3$ 抽出分 1.180 g. HCl 溶液は NH_3 析出部 0.731 g と水溶性部 1.929 g.

A. NH_3 析出部これを前同様クロマトグラフを行うに $CHCl_3$ 初流分より結晶を得. 希 HBr で結晶析出せず, 柱晶, 少量の Mesaconitin を分離す. B. $CHCl_3$ 抽出分同様のクロマトグラフを行う, $CHCl_3$ 中流分より Mesaconitin 450 mg を得. C. 水溶性部同様のクロマトグラフによりアセトン初流部より結晶を得. これをアセトンより再結晶するに易溶部より Fp 125~127° の結晶 19 mg を得. Benzamid なる事を決定す. アセトン難溶部をアセトンより 2 回再結晶し Zp 295~297° の針晶 39 mg を得. $[\alpha]_D^{25}$: +49.16° (c=1.2, MeOH). $C_{20}H_{25}NO_3$ 計算値 C 73.35, H 7.64, N 4.28, 実験値 C 72.29, 72.74, H 7.63, 8.22, N 4.35.

東京大学医学部薬学科

Summary

The aconite plants (species undetermined) collected in seven localities on the Shimokita Peninsula, Aomori Prefecture, were extracted as before, and the alkaloids isolated are indicated in Table II. All the plants contained aconitine and mesaconitine, and the characteristic feature of these plants is that the amount of aconitine is larger than that of mesaconitine, as in the aconite plant from Shiriya. Besides the above, crystalline alkaloids of m.p. 325°(decomp.) and m.p. 295~297°(decomp.) were isolated. Both gave the same Rf values but their identity has not been established as yet.

(Received April 25, 1955)