U.D.C. 547.94:582.675.3

富田真雄, 久郷威彦: メギ科植物アルカロイド研究 (第 11 報¹⁾)南天のアルカロイド その 2²⁾Masao Tomita and Takehiko Kugo: Studies on the Alkaloids of Berberidaceous Plants. XI³⁾. Alkaloids of *Nandina domestica* THUNB. (2)²⁾.

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

By examination of quaternary bases in *Nandina domestica* THUNB., new aporphine-type bases, magnoflorine (I) and menisperine (II), were isolated besides the known berberine-type alkaloids found to date.

(Received March 12, 1956)

富田, 犬伏等²⁾ はかつて南天 *Nandina domestica* THUNB. のアルカロイドを検索した結果, 根及び幹部より第三級塩基として domesticine 及びその methyl ether を, また berberine 型第四級塩基として berberine 及び jatrorrhizine の存在を証明し, かつ Späth³⁾ によりその存在を疑問視されていた北里氏⁴⁾ の nandine は全く発見し得なかつた. また著者等の教室では最近 *Berberis* 属のアカジクヘビノボラズ *Berberis amurensis* RUPR. var. *japonica* (REGEL) REHD. forma *Bretschneideri* (REHD) OHWI⁵⁾ 並びにメギ *Berberis Thunbergii* DC⁶⁾ に berberine 型第四級塩基以外に aporphine 型第四級塩基 magnoflorine (I) を含有することを報告, またヒイラギナンテン *Mahonia japonica* DC.⁷⁾ にも同様 magnoflorine を含有することを証明した.

今回著者等は同じくメギ科に属する南天 *Nandina domestica* THUNB. について実験の部記載の方法により第三級塩基並びに berberine 型第四級塩基を分離した母液について検索した結果, styphnate として mp 231° (decomp) の結晶を単離した. 本物質の対応する iodide は mp 254~255° (decomp) を示す. この styphnate 並びに iodide は元素分析値, 一般化学的性状並びに赤外吸収スペクトルの比較によりそれぞれ magnoflorine (I) styphnate⁸⁾ とその iodide⁹⁾ なることを確認した.

一方最初に分離した berberine 型第四級塩基 iodide を亜鉛末及び希硫酸で還元し, それらの tetrahydro 誘導体を分離した水性母液について同様にライネッケ酸塩を経由する常法によつて処理し, styphnate mp 199~200° (decomp) を得た. この styphnate とその iodide は元素分析値, 一般化学的性状並びに赤外吸収スペクトルに於いてそれぞれ menisperine (II) styphnate mp 201~202° (decomp)⁷⁾ 並びにその iodide⁷⁾ と全く同一であることを確認した.

メギ科植物ではすでにアカジクヘビノボラズ *Berberis amurensis*, メギ *Berberis Thunbergii*, ヒイラギナンテン *Mahonia japonica* に magnoflorine (I) が含有されることが確認されたが, 更にこれ等と属を異にする南天 *Nandina domestica* にも同一の第四級塩基の含有されることがここに確認された; またコウモリカズラ *Menispermum dauricum* に含有される menisperine (II)⁷⁾ が今回南天 *Nandina domestica* に magnoflorine (I) と共に発見されたことは植物分類学上並びにアルカロイド生体内生成機構考察の上からも極めて興味深い.

* Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto. 1) 第 10 報, 富田, 久郷: 本誌 **76**, 599 (1956).

2) その 1, 富田, 犬伏, 石井, 山県: 本誌 **71**, 381 (1951). 3) Späth: Ber. **63**, 3007 (1936).

4) 北里: 本誌 **45**, 695 (1925).

5) 富田, 久郷: Pharm. Bull. (Japan) **4**, 121 (1956).

6) 富田, 菊地: 本誌 **76**, 597 (1956).

7) 富田, 菊地: Pharm. Bull. (Japan) **3**, 100 (1955).

本研究に於ける研究費の一部は文部省科学研究費により支弁されたものでありここに記して謝意を表する。また原料生薬は大光薬品株式会社石井 覚氏の御好意により分与を受けたものであり、ここに記して謝意を表する。

実 験 の 部*

Magnoflorine (I) の分離及び精製 南天茎部を細切したもの 2.5 kg (乾燥品) の MeOH エキスを常法により処理、総三級塩基を分離した NH_3 アルカリ性母液は弱酢酸酸性となし、KI を加え berberine 型第四級塩基を iodide として沈澱せしめる。この沈澱を浮取した母液に、Am reineckate 飽和水溶液を加えここに沈澱する reineckate を浮取、更に reineckate として再沈澱を2回繰返す。これを硫酸銀で分解、chloride として結晶化を試みたが容易に結晶化しないので、これを最少の水に溶かし、Na styphnate の濃厚水溶液を加える。ここに生成した沈澱はアセトンに溶かし濃縮すると黄色骰子状結晶が析出。アセトンより再結晶。styphnate mp 231° (decomp), 収量 1 g. $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_3$ 計算値 C 53.24, H 4.47, N 9.55, 実験値 C 52.89, H 4.70, N 10.03. この styphnate 0.2 g を少量のアセトンに溶かし、これを 1% HCl で処理、常法により chloride となし、KI 水溶液を加えて iodide を沈澱せしめる。これを少量のアセトンを含む MeOH より再結晶し無色骰子状結晶を得。iodide mp $254\sim 255^\circ$ (decomp). 収量 0.1 g. $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{NI}$ 計算値 C 51.18, H 5.15, N 2.98, 実験値 C 51.16, H 5.14, N 3.25. styphnate mp 231° (decomp) 及び iodide mp $254\sim 255^\circ$ (decomp) を夫々 magnoflorine styphnate とその iodide の赤外吸収スペクトルと比較するに全く一致。夫々同一なることを確認。

Menisperine (II) の分離及び精製 総三級塩基を常法により分離した水性母液より iodide として沈澱せしめて分離した第四級塩基は、亜鉛末及び希硫酸で還元、tetrahydro 誘導体として berberine, jatrorrhizine をエーテルで抽出分離。その水性母液を HCl 酸性となし、Am reineckate 飽和水溶液を加え、ここに沈澱する reineckate を同様に処理し styphnate として沈澱せしめる。これをアセトンに溶かし濃縮、少量の EtOH を加えれば結晶析出。アセトンより再結晶。mp $199\sim 200^\circ$ (decomp), 収量 0.4 g. $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_3$ 計算値 C 54.00, H 4.67, N 9.34, 実験値 C 53.71, H 4.97, N 8.99. 一方 menisperine chloride より誘導した対応する styphnate は mp $201\sim 202^\circ$ (decomp) を示す黄色針状結晶。 $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_3$ 計算値 C 54.00, H 4.67, 実験値 C 53.81, H 4.95. この両 styphnate は赤外吸収スペクトルを比較する時は全く一致。同一なることを確認。この styphnate より対応する iodide を誘導すれば mp $229\sim 230^\circ$ (decomp) の無色柱状結晶 (溶媒 MeOH). $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{NI}$ 計算値 C 52.16, H 5.42, 実験値 C 51.95, H 5.67. 本 iodide と menisperine iodide の赤外吸収スペクトルを比較する時は全く一致。また styphnate より mp $195\sim 196^\circ$ の picrate を得。黄色針状結晶 (溶媒アセトン)。これを menisperine picrate mp $198\sim 200^\circ$ と混融し融点降下せず。

京都大学医学部薬学科

* mp はすべて未補正。赤外吸収スペクトルを測定された塩野義製薬株式会社研究所松井、成定両氏、並びに元素分析を担当された本学元素分析センター穂積啓一郎氏並びにその協力者に深謝する。