実験の部**

Homostephanoline の分離精製 徳島県那賀郡橘町海岸で 7 月に採集したハスノハカヅラ全草から葉部及び葉柄部を除き根茎部約 21 kg を乾燥し粉碎, これをメタノールで 3 回温浸, メタノール抽出液を減圧下外温 40~50° で濃縮, エキス約 1.2 kg を得. ここに得たエキ스는 60° で 5%酢酸に溶かし不溶物を除き, 希酢酸溶液はエーテル 300 cc と振り酸性及び中和物質を除いた後, エーテル (全量 3 L) を積層し冷却しながらアンモニア水でアルカリ性にしてよく振る. エーテル溶液は 2.5% NaOH 水溶液と振りアルカリ溶液が Meyer 試薬で陰性になるまで抽出を繰返してフェノール性塩基をこれに転溶させる. アルカリ溶液を集め塩酸酸性にしてからエーテル (1 L) を積層し冷却しながらアンモニア水で徐々にアルカリ性にしてよく振りエーテル層はすばやく無水炭酸カリで乾燥後溶媒を濃縮すれば先ず難溶性の hypoeipistephanine が分離してくる. このものを浮取した浮液からは再び結晶析出, これを浮取, メタノールから再結晶, mp 233° の homostephanoline (骸子状結晶) 0.80 g を得. $[\alpha]_D^{25}$: -247.8° ($l=5$ cm, $c=1.444$, CHCl_3). $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}$ 計算値 C 66.83, H 7.01, N 3.90, N-CH₃ 4.19, O-CH₃ 25.90, 実験値 C 66.42, 66.66, 66.63, H 6.85, 6.89, 6.92, N 4.11, 4.24, N-CH₃ 4.11, O-CH₃ 24.58.

Homostephanoline のジアゾメタンによるメチル化 homostephanoline 0.2 g をメタノール 60 cc に溶かし nitrosomethylurea 3.0 g から作ったジアゾメタンのエーテル溶液 (30 cc) を加えて 3 日間室温に放置, 反応終了後溶媒を留去し残留物をエーテルに溶かし 2.5% NaOH 溶液でよく振り未反応のフェノール性塩基を除去, エーテル溶液は無水炭酸カリで乾燥後溶媒を除き, 残留物に無水メタノールを加えて放置, 結晶析出, 収量 0.11 g. mp 116° の骸子状結晶. これを hasubanonine mp 116° と混融, 融点降下しない. $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{N}$, 計算値 C 67.54, H 7.29, N 3.75, 実験値 C 67.50, 67.52, 67.31, H 7.33, 7.26, 7.29, H 3.90, 3.89.

京都大学医学部薬学科

** 融点はすべて未補正, 元素分析は京大元素分析センター穂積博士及びその協力者によつたものでありここに記して謝意を表する.

U.D.C. 547.94:582.675.4

富田真雄, 久郷威彦: 防己科植物アルカロイド研究 (第 137 報)

オオツズラフジより Magnoflorine の単離

Masao Tomita and Takehiko Kugo: Studies on the Alkaloids of Menispermaceous Plants. CXXXVII. Isolation of Magnoflorine from *Sinomenium acutum* REHD. ET WILS.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto)

Examination of the presence of water-soluble quaternary base in *Sinomenium acutum* REHD. ET WILS. (Japanese name, ohtsuzurafuji), which had never been studied, revealed the presence of magnoflorine, an aporphine-type base, in a large amount.

(Received April 25, 1956)

オオツズラフジ *Sinomenium acutum* REHD. ET WILS. のアルカロイドに関しては, すでに近藤, 落合¹⁾, 或いは後藤及びその協力者²⁾により sinomenine, disinomenine, tuduranine, acutumine 及び sinacutine の存在が証明され, これ等第三級塩基の化学構造については詳細な研究が行われているが, 水溶性第四級塩基に関しては従来全く研究されていなかった. 今回著者等は本植物について第四級塩基の存在を検索した.

本植物の根及び茎部の乾燥品 10 kg を細切し, 常法によりメタノールエキスとする. 先ず第三級塩基を常法により分離した水性母液を塩酸酸性とし, 実験の部記載の方法により処理して第四級塩基を styphnate mp 230~231°(decomp) の結晶として捕捉した. 本物質の対応する iodide は mp 253~254°(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それぞれ magnoflorine

- 1) R. H. F. Manske, H. L. Holmes: "The Alkaloids", Vol II, 219(1952); M. Tomita: Fortsch. Chem. Org. Naturstoffe, Vol. IX, 176(1952).

styphnate 並びにその iodide と全く同一であることを確認した。

最近著者等の教室で防己科植物のアオツヅラフジ *Cocculus trilobus* DC.²⁾ に magnoflorine の含有されることが証明されたが今回更に属を異にするアオツヅラフジ *Sinomenium acutum* REHD. ET WILS. にも同一の第四級塩基の含有されることが確認されたことは植物分類学上興味ある事実である。

本研究の研究費の一部は文部省科学研究費により支弁された、ここに記して謝意を表する。また原料生薬は塩野義製薬株式会社の御好意により分与を受けたものでここに深謝する。また赤外吸収スペクトルは同社研究所松井、成定両氏によるものでここに謝意を表する。元素分析は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よつて施行せられたものでここに深く感謝する。

実 験 の 部*

Magnoflorine の分離及び精製 乾燥した原料生薬の根及び茎部 10 kg を細切し MeOH エキスとす。次いでこれを 5% 酒石酸で抽出、抽出液は CHCl_3 可溶分を除去後 NH_4OH アルカリ性として総三級塩基を CHCl_3 に溶解せしめて分離。総三級塩基を分離した NH_4OH アルカリ性母液は弱 HCl 酸性としライネッケ酸アンモン飽和水溶液を加えてここに沈澱する reineckate を浮取、更に reineckate として再結晶を 2 回繰返す。次いでこれを硫酸銀で分解し、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小量の水に溶かし、 Na styphnate の濃厚水溶液を加える。ここに生成した沈澱をアセトンに溶かし濃縮、黄色針状結晶が析出。アセトンより再結晶を繰返し styphnate mp $230\sim 231^\circ$ (decomp) を得。収量 13.1 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 53.58, H 4.78, N 9.61. この styphnate 0.2 g を少量のアセトンに溶解、これを 1% HCl で処理、常法により chloride とし、 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メタノールより再結晶、mp $253\sim 254^\circ$ (decomp) の無色針状結晶を得。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 50.83, H 5.22, N 2.95.

styphnate mp $230\sim 231^\circ$ (decomp) 及び iodide mp $253\sim 254^\circ$ (decomp) の赤外吸収スペクトルをそれぞれ magnoflorine styphnate 並びに iodide のそれと比較する時はよく一致、それぞれ同一物質なることを確認。

京都大学医学部薬学科

2) 中野: Pharm. Bull. (Japan), 4, 69 (1956).

* mp はすべて未補正。

U.D.C. 547.828 : 542.941

萩庭丈壽, 塩見桂子: 2,2'-3,3'-及び 4,4'-ジピリジル- N -オキシドの脱酸素について

Jōju Haginiwa and Keiko Shiomi: Deoxidation of 2,2'-, 3,3'-, and 4,4'-Bipyridyl 1,1'-Dioxide.

(Pharmaceutical Institute, Chiba University*)

Of 2,2'-, 3,3'-, and 4,4'-bipyridyl 1,1'-dioxides, 4,4'-compound is the most easily reduced with sulfur dioxide, followed by the 2,2'-compounds, and the 3,3'-compound is the most resistant to this reduction. As would naturally be expected, reduction potential is the lowest in the 4,4'-compound and the highest in the 3,3'-compound, though all possess low potential than that of pyridine 1-oxide.

(Received May 8, 1956)

ピリジン或いはヒノリン及び同族体の N -オキシドは $\text{N}-\text{O}$ の結合が強く一般の還元剤に対し強く抵抗し PCl_3 , SOCl_2 等の如きやや特殊の還元剤によつてのみ都合よく脱酸素することが知られている。標記のジピリジル類の N -オキシドに於いては、4,4'-化合物が最も脱酸素し易く飽和 SO_2 水と約 8 時間封管中 100° に加熱すれば定量的に脱酸素し、2,2'-化合物は十数時間同様に加熱して略々定量的に脱酸素する。3,3'-化合物は強く抵抗する。即ち少くとも前二者は一般ピリジン系 N -オキシドに比しはなほだ容易に脱酸素することが判る。

上の三種の N -オキシドの還元電圧をポーログラフ法によつて測定すれば Table I の如くである。

* Inohama, Chiba.