塩基中 skimmianine に次いで分布が広く、今回さらに 1 例が追加された。

この研究にご支援を頂いた村山学長、コクサギエンの標本を分与された本学の寺阪女子部長、および元素分析を行った馬場芳子氏に深謝する。またヘンルーダの栽培に協力した川瀬新太郎氏に感謝する。

実 験 の 部

粗アルカロイド 本学付属薬用植物栽培圃場(東京都下小金井町)で栽培したヘンルーダの熟果を採集し、風乾後果皮部(若干の小果梗を含む)を粉碎、その 1450 g を石油エーテル(bp 70°以下)で 4 回加熱浸出、浸出液を合併濃縮し、析出物および母液を 3% HCl で Mayer 試薬に対して陰性となるまで洗い、HCl 洗液を合併して NH₄OH アルカリ性として CHCl₃ で充分振取、この蒸留残渣を再び 3% HCl に溶かして少量の不溶物を除き、KOH アルカリ性として Et₂O で充分振取する。振取液は水洗、脱水後溶媒を留去し淡黄褐色結晶性残渣 0.6 g を得(0.04%)。石油エーテル抽出後の果皮は MeOH で 4 回温浸し、浸出液を合併、減圧濃縮エキスを Mayer 試薬に対して陰性となるまで 3% HCl で洗って透明に母液を、母液から前と同様に処理して淡黄褐色結晶性残渣 0.4 g を得(0.03%)。

Kokusaginine 石油エーテルおよび MeOH 抽出で得られた粗アルカロイドを合併し、冷 Et₂O 約 20 cc で処理して易溶部を去り、難溶部をアセトン、ついで希 EtOH で再結、無色針晶、あるいはプリズム晶、mp 169~170°を得。この結晶は Et₂O、石油エーテルに難溶、MeOH、EtOH、CHCl₃ に易溶。これを kokusaginine と混融、融点降下なし。ビクレート: 黄色針晶, mp 217~218°, $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 245, 252, 309, 322, 335 m μ (log ϵ 4.82, 4.84, 4.11, 4.12, 4.00). $\lambda_{\min}^{\text{EtOH}}$ 232, 247, 264, 314, 330 m μ (log ϵ 4.57, 4.80, 3.10, 4.08, 3.95). C₁₄H₁₈O₄N: 計算値 C 64.86, H 5.05, N 5.40, 実験値 C 64.33, H 4.82, N 5.58.

Skimmianine kokusaginine を分離した再結母液を合併して溶媒を留去、残留物を乾燥後ベンゼンに溶かし、Al₂O₃ 柱(2×7 cm)に流し込み、ベンゼンで展開し淡黄色のクロマトグラムがカラムの 3/4 位まで下つたところで止める。流出液からは mp 167~169°の無色針晶少量を得。これは kokusaginine と混融、融点降下なし。淡黄色のクロマトグラムは EtOH で溶出し、EtOH 蒸留残渣を EtOH で再結、微黄色プリズム晶, mp 176° 26 mg を得。収率 0.0018%。skimmianine と混融、融点降下なし。ビクレート: 黄色針晶, mp 195~197°。

東京薬科大学

9) Lamberton, Price: Austral. J. Chem 6, 66(1953).

UDC 547.92 : 582.893

三橋 博, 村松敏夫, 永井右近: 当帰より β -Sitosterol の分離について

Hiroshi Mitsuhashi, Toshio Muramatsu, and Ukon Nagai: Extraction and Purification of β -Sitosterol from Ligusticum Root.

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

During the course of isolation of an effective component from *Ligusticum acutilobum* Sieb. et Zucc., a phytosterol was obtained. Its melting point, optical rotation, analytical values, and chemical properties agreed with those of β -sitosterol and their identity was confirmed by direct comparison with an authentic specimen.

(Received November 7, 1957)

本邦産当帰 *Ligusticum acutilobum* Sieb. et Zucc. の成分研究は既に野口、刈米等¹⁾によりなされており、またその薬理作用も酒井²⁾により研究された。北海道産当帰の成分と薬理作用の関係を明らかにする目的で成分分離を行っているが、その過程で得た一結晶物質が β -sitosterol である事を確認し得た。即ち、当帰の石油エーテル抽出エキスを 70%エタノールで処理し、得たエタノール可溶部をアルミナにて吸着クロマトグラフを行い、そのエーテル流出部中に針状または板状の結晶を認めた。また一方、上記 70%エタノール不溶部を常温にて数週間放置すれば針状または板状の結晶の析出を見る。前記結晶も本結晶も 85%エタノールにて再結晶をくり返す(12

* N-12, W-5, Sapporo, Hokkaido.

1) 本誌 57, 769, 779(1937); 56, 662(1936).

2) 東医 30, 1493(1916).

回) と mp 136~137° を示し、エーテル、ベンゼン、クロロホルム易溶、エタノール、メタノール可溶、水に不溶で、リーベルマン反応、その他ステロール反応は陽性で、融点、 $[\alpha]_D$, 分析値; 誘導体の融点、 $[\alpha]_D$, 分析値も β -sitosterol に一致する。また β -sitosterol の標品と混融するも融点降下は見られない。

この実験で β -sitosterol の標品を賜った東大薬学科 赤星博士及び元素分析を担当された北大薬学科野村哲士氏に深謝する。

実 験 の 部

抽出 i) 当帰乾燥末 1 kg を朝比奈式抽出器を用い約 4 日間連続抽出し、25 g の濃赤褐色エキスを得。これに 70% EtOH を 5 倍量加え加温後、放冷し EtOH 可溶部 (5 g) と不溶部 (20 g) に分ける。可溶部を Al_2O_3 (ブロックマン、中性) を用いクロマトグラフ (1.5×30 cm) を行い、 Et_2O 流出部を集め、 Et_2O 留去後、EtOH を加え放置すれば約 20 mg の粗結晶を得。粗結晶を 85% EtOH で 12 回再結晶をくり返し、無色針状晶を得。mp 136~137° $[\alpha]_D^{20} = -35.5^\circ$ ($c=1.1$ $l=5$ cm, $CHCl_3$)。 $C_{29}H_{50}O$, 計算値 C 83.99, H 12.15, 実験値 C 83.66, H 12.01. 標品と混融、融点降下なし。

ii) 前記 70% EtOH 不溶部 (20 g) を常温にて数週間放置。析出する針状晶を濾過して、油を含む粗結晶を得。0.5 N EtOH 性カリを加えて 6 時間鹼化し、EtOH 留去後、 H_2O を加えてベンゼンにて抽出、ベンゼンを留去し、85% EtOH を少量加えて放冷し、析出する結晶を 85% EtOH で再結晶すれば針状または板状晶を得。mp 136~137°, i) に得た結晶とすべて一致。収量 50 mg。

誘導体 i) acetate: 前記結晶 50 mg を少量のピリジンに溶かし、 Ac_2O を加えて水浴上 2 時間加熱、冷後氷水中に注ぎ析出する物質を濾取、MeOH で再結晶すれば無色板状晶を得。収量 44 mg. mp 127~128°. $[\alpha]_D^{20} = -48^\circ$ ($c=1.2$, $l=5$ cm, $CHCl_3$)。 $C_{31}H_{52}O_2$ 計算値 C 81.52, H 11.48, 実験値 C 81.40, H 11.79。

ii) 3,5-dinitrobenzoate: 前記結晶 33 mg を少量のピリジンに溶かし、過剰の 3,5-dinitrobenzoyl chloride を加えて封管中 90° で 4 時間、次いで常温に 10 時間放置後、氷水中に注ぎ、 Et_2O で抽出、留去後、 Me_2CO ・ベンゼンで再結晶をくり返し、淡黄色板状晶 14 mg を得。mp 211~213°. $C_{36}H_{52}O_6N_2$, 計算値 C 71.02, H 8.61, 実験値 C 71.00, H 8.47。

北海道大学医学部薬学科

UDC 547.94 : 582.678.1

中里辰雄, 埜村昌三: 樟科植物アルカロイド研究 (第 2 報*)

シロダモのアルカロイド その 2

Tatsuo Nakasato and Shōzō Nomura: Studies on the Alkaloids of Lauraceous Plants. II. Alkaloids of *Neolitsea sericea* (BLUME) KOIDZ. (2).

(Kobe Women's College of Pharmacy**)

Several kinds of alkaloid are present in the leaves of *Neolitsea sericea* (BLUME) KOIDZ., a domestic plant of the Lauraceae family, and one of its non-phenolic bases was proved to be *l*-roemerine by its Hofmann degradation and infrared spectral measurement.

(Received November 11, 1957)

4~5 月に互つて大阪府箕面にて採取したシロダモ葉、乾燥重量 20 kg のメタノールエキスから得た非フェノール性塩基成分のうちで、塩酸塩がクロロホルムに移行すると考えられる区分を検索した結果、その主塩基として *l*-roemerine を得た。

実験の部記載のごとく処理し、沃化水素酸塩 mp 245° として精製の後遊離に導いた塩基は、エーテルから再結晶する時、mp 100° の無色柱状結晶であつて、 $[\alpha]_D^{20} : -68.8^\circ$, 水、石油エーテルには溶け難いがエーテルに可溶、他の有機溶媒には易溶である。Labat 及び Gaebel 試薬によるメチレンジオキシ基の定性反応は共に陽性、

* 本研究の一部は第 7 回日本薬学会近畿支部総会で講演 (1957). 第 1 報: 本誌 77, 816(1957).

** Motoyama-cho, Higashinada-ku, Kōbe.