以上の結果, DHA あるいは AHC のアンモニウム塩は比較的不安定であつて, 特に水あるいはアルコール溶液中では極めて緩和な条件においても漸次 monoimide に変換して行く傾向が窺われ, DHA あるいは AHC とアンモニアあるいはアンモニウムイオンとの安定な結合様式は monoimide であることを指摘しうる。

本研究を通じ御鞭撻戴いた松村教授, ならびに一部実験に協力された当教室の市原 緑, 二神英子両氏に深く感謝するとともに, 試料を提供された台糖ファイザー株式会社の好意に深謝する。なお費用の一部は昭和 33 年度文部省科学研究費によつたものであり併せて感謝の意を表す。

実 験 の 部

DHA および AHC-アンモニウム塩の合成 (II), (V) DHA (mp 108~109°) または AHC (mp 133~134°) 1 g の無水 Et₂O (ベンゼンまたは CHCl₃) 50 cc 溶液に, NH₄OH 水を加熱して得た NH₃ ガスをソーダライムを通して脱水し導入する。ガス導入を開始後暫くして白色の嵩ばった沈殿が析出し始める。充分ガスを飽和させ, 析出沈殿をグラスフィルターで手早く濾取し, 数回乾燥溶媒にて洗浄。得量は定量的。分析値 (N) は Table I に記載。mp DHA-ammonium salt: 106~108° (発泡), 110~115° (固化), 178~180° (液化), AHC-ammonium salt: 120~125° (湿潤), 180~185° (褐変), 224~226° (液化)。

DHA および AHC-アンモニウム塩の imide への変換 DHA-アンモニウム塩を蒸留水に溶解し 10% 溶液として密栓, incubator (37°) に保存。24 時間後すでに imide の形成がペーパークロマトグラフィーにて確認され (Dragendorff 試薬陽性), 48 時間からは imide の結晶 (mp 206~207°) が析出。この変換反応は常温放置でも, また EtOH 溶液の場合でも進行する。AHC-アンモニウム塩の場合は EtOH に溶解 (2% 溶液) し DHA と同様条件で観察した。24 時間後すでに少量の結晶の析出を認め, 経時的に沈殿量は増加したが, この物質は mp 233~235° で, 既報³⁾ の AHC-imide と全く一致。

九州大学医学部薬学科

UDC 547.94 : 582.572.2

塚本 赴夫, 八木 晟: 邦産ベラトルム属植物のアルカロイド研究 (第 3 報¹⁾)

バイケイソウのアルカロイド

Takeo Tsukamoto and Akira Yagi: Alkaloids of Japanese Veratrum Genus Plants. III. Alkaloids from *Veratrum grandiflorum* (MAXIM.) LOESENER FIL.

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

Systematic examinations were made on the alkaloids of *Veratrum grandiflorum* (MAXIM.) LOESENER FIL growing in Hokkaido. As the free bases, jervine (yield, 0.2%), veratramine, and rubijervine were isolated and identified. The so-called amorphous base was found to contain a few kinds of unknown ester-alkaloids, as evidenced by paper chromatography, and these were separated by chromatopile. The main alkaloid was obtained in 0.01% yield as a substance (Ea) of C₃₂H₄₇O₈N·H₂O, m.p. 235° (decomp.), $[\alpha]_D^{25} -10.9^\circ$ (c=1.65, CHCl₃); UV λ_{max}^{EtOH} 217 m μ (log ϵ 3.00); IR ν_{max}^{Nujol} 5.82, 6.02 μ . Examination of the hydrolyzate of (Ea) showed it to be the zygadenine δ -lactone monoester of angelic acid.

(Received February 4, 1959)

既報^{1,2)} の如く著者等は, コバイケイ (*Veratrum stamineum* MAXIM.) (1949 年秋, 尾瀬沼産) より jervine, veratramine の分離, 確認につき報告した。今回, 北海道産バイケイソウ (1957 年 6 月採集) につきその成分の系統的検索を行ない, jervine, veratramine および rubijervine を, また新エステルアルカロイド Ea (zygadenine δ -lactone の angelic acid monoester) を単離したので報告する。

Chart 1 に示す方法により, バイケイソウ細末根茎をアンモニアルカリ性ベンゼン (pH 8~9) で冷時振盪し

* Katakasu, Fukuoka.

1) 塚本, 岸本: 本誌 74, 783(1954).

2) 塚本, 岸本: *Ibid.* 74, 729(1954).

て遊離アルカロイド, エステルアルカロイドを抽出し, 抽出液を濃縮, 析出する結晶性物質 (Cryst 1: 主として jervine) を汫去する。汫液 (F-1) を減圧蒸発し, 樹脂様残渣 (R-1: 遊離アルカロイドとエステルアルカロイドの混合物) を冷アセトンで処理して, 易溶のエステルアルカロイド類と難溶の遊離アルカロイド類とに大別する。アセトン難溶部 (A-S: jervine, veratramine の混合物) を先ずメタノールで処理後, 濃縮して jervine (Cryst 2) を析出せしめる。汫液 (F-2) を蒸発乾固し, アルコールに溶解後, 10%塩酸で弱酸性とし, 混在する jervine を塩酸塩として除く。汫液 (F-3) を濃縮後, 水を加え 20%苛性ソーダで pH 9~10 とし, クロロホルムで振盪抽出, 抽出液を蒸発乾固し, 粗塊状の残渣 (R-2) を得。残渣 (R-2) をアルミナクロマト (溶媒: ベンゼン) で処理後, アセトンで再結し, 羽状結晶の veratramine $C_{27}H_{39}O_2N$ mp 206~207^{°*}¹, $[\alpha]_D^{15}$: -80[°] (c=0.55, EtOH), UV $\lambda_{\max}^{EtOH}$ 260 m μ (log ϵ 2.50), IR $\lambda_{\max}^{Nujol}$ 12.30 μ を得。アセトン易溶部 (A-E) には, なお少量の遊離アルカロイドを含有する故, アセトン留去後, 5%酢酸で処理し, 先ず不溶の樹脂様物質を除き, つぎに 5%酢酸層 (pH 4~5) をクロロホルムで振盪抽出して, 弱塩基性物質 (主として遊離アルカロイド) を除き, クロロホルム層を分取, 蒸発乾固し, 粗塊状残渣 (R-3) をアセトンにより繰返し分別結晶し, アセトン易溶部より rubijervine (無色羽状晶) $C_{27}H_{43}O_2N$ mp 240[°] (decomp) を得。アセトン難溶部より得られる jervine は, 上記抽出の各過程の jervine 部 (Cryst 1, Cryst 2) と併せ, メタノールで再結, 無色針状晶 jervine $C_{27}H_{39}O_3N$ mp 243[°] (decomp), $[\alpha]_D^{15}$: -160[°] (c=0.40, EtOH), UV $\lambda_{\max}^{EtOH}$ 251 m μ (log ϵ 4.10), IR $\lambda_{\max}^{Nujol}$ 5.87, 6.15 μ を得。つぎに 5%酢酸層を 0~5[°] に氷冷しつつ 20%苛性ソーダで pH 9.0~9.5 とし, 酢酸エチルで振盪抽出し, 主としてエステルアルカロイドを含有する非結晶性塩基^{*2} (0.1%) を得。これをペーパークロマトグラフィー³⁾ (PC と略称) PC 1 と同一条件のクロマトパイル法により, 最小 Rf 値 (但し原点を除く) を示すエステルアルカロイド E₁ $C_{33}H_{51}O_{11}N$ mp 202[°] (decomp), $[\alpha]_D^{15}$: -36.8[°] (c=1.25, pyridine), UV $\lambda_{\max}^{EtOH}$ 217 m μ (log ϵ 1.80), IR $\lambda_{\max}^{Nujol}$ 5.85, 6.09, 6.25 μ , Rf (PC 2) 0.98 を分離。E₁ はクロマトパイルの展開溶媒中の義酸と反応し, 水に可溶の義酸塩と変化したものであることが IR などによつて判つたので, 水に溶解し 20%炭酸ソーダで 0~5[°] に氷冷しつつ pH 9.0~9.5 とし, エーテルで振盪抽出し, エーテル抽出液を乾燥, エーテル留去後, 残渣をベンゼンから再結し, 無色粒状晶のエステルアルカロイド Ea (zygadenine δ -lactone の angelic acid ester) $C_{32}H_{47}O_8N \cdot H_2O$ mp 235[°] (decomp), $[\alpha]_D^{15}$: -10.9[°] (c=1.65, CHCl₃), UV $\lambda_{\max}^{EtOH}$ 217 m μ (log ϵ 3.00), IR $\lambda_{\max}^{Nujol}$ 5.82, 6.02 μ , Rf (PC 2) 0.98 を得。 (0.01%)

エステルアルカロイド Ea (zygadenine δ -lactone の angelic acid monoester): Ea の構成アルカミンおよび酸を検べるため, 希メタノール性重曹中煮沸鹼化し, アルカミンとして無色粒状晶 (ベンゼン再結) の zygadenine δ -lactone $C_{27}H_{41}O_7N$ mp 252[°] (decomp), $[\alpha]_D^{15}$: -59.4[°] (c=1.70, CHCl₃), IR $\lambda_{\max}^{Nujol}$ 5.78 μ , Rf (PC 2) 0.65 を得。酸部は *p*-phenylphenacyl ester に導き, silicagel-celite によるクロマトで精製し, 無色束針晶のアンゲリカ酸エステル $C_{19}H_{18}O_3$ mp 87[°], IR $\lambda_{\max}^{Nujol}$ 5.75, 5.87, 6.02, 6.20, 8.15, 8.77, 10.25, 11.85, 13.20 μ を得。また構成酸を ① クーン・ロート法⁴⁾, ② 分子量測定⁵⁾ により定量を行ない, monoester であることを知つた。なおアンゲリカ酸の結合位置については現在検討を続けている。

本研究に際し終始御鞭撻を賜つた川崎敏男助教授, および西岡五夫氏に深謝する。また原料採集につき御助力を賜つた北大三橋 博教授, 貴重な標品を分与され, 御助言を賜つた三共株式会社研究部岩井一成氏, 清水文治氏, 赤外および紫外吸収スペクトル測定の方をとりれた上田 陽助教授, 矢野広重氏, 松井久義氏および元素分析を担当された紫藤道生氏に感謝する。

本研究の一部は文部省科学研究費によつたことを併記し謝意を表す。

実験の部

遊離アルカロイドおよびエステルアルカロイドの抽出・分離 (Chart 1) バイケイソウの細末根茎 1 kg 当り

*1 以下特に記載するもの以外は補正值。

*2 Amorphous bases として知られている hypotensive ester alkaloids のことで, 血圧降下作用を有する成分の混合物をいう。西岡, 八木: 薬研 29, 831(1957) 参照。

3) J. Levine, H. Fischbach: J. Am. Pharm. Assoc. 44, 543(1955). 実験の部に記載。

4) “化学実験学” 第二巻第二部 524(1940)。

5) A. Stoll, E. Seebeck: Helv. Chim. Acta 36, 718(1953)。

Chart 1.

Isolation of Alkaloids from *Veratrum grandiflorum* (MAXIM.) LOESENER FIL.

28% $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (25 : 175 : 2000 pH 8~9 計 2.2 L) を加えて 3 回, 計 10 時間冷時振盪す。ベンゼン抽出液, 約 6 L を約 300 cc まで 45~50° にて減圧濃縮し, 一夜放冷, 析出する粗結晶 (Cryst 1) (jervine : 0.2~0.3%) を汙取, 汙液 (F-1) を減圧で蒸発乾固し, 樹脂様残渣 (R-1) (0.2~0.3%) を得。残渣 (R-1) に冷 Me_2CO を加え, Me_2CO 難溶部 (A-S) と易溶部 (A-E) とに分つ。 Me_2CO 難溶部 (A-S) を MeOH に溶解し, 濃縮して結晶 (Cryst 2) を得。母液 (F-2) を蒸発乾固, 95% EtOH に溶解し, 10% HCl を滴下して弱酸性とし, 析出する jervine 塩酸塩の結晶を汙取, 汙液 (F-3) を減圧濃縮し水を加えて白濁を生ぜしめ, 20% NaOH で pH 9~10 とし CHCl_3 で抽出。 CHCl_3 を留去, 得られた粗塊状残渣 (R-2) をアルミナ (ブロックマン) クロマトに付し, ベンゼン溶出部より veratramine 無色羽状晶 (Me_2CO 再結) $\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{O}_2\text{N}$ 計算値 C 79.16, H 9.60, 実験値 C 78.66, H 9.57, mp 206~207°, $[\alpha]_D^{25}$: -80° (c=0.55 EtOH), UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 260 m μ (log ϵ 2.50), IR $\lambda_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 12.30 μ を得。

triacylveratramine: veratramine 200 mg を Ac_2O 3 g 中 30 分煮沸, 冷後水中に投じ, 析出する粗結晶を Me_2CO で再結, 無色針状晶の triacylveratramine を得。 $\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{O}_5\text{N}$ 計算値 C 73.97, H 8.47, 実験値 C 73.78, H 8.49, mp 207~209°, IR $\lambda_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 5.81, 6.17, 8.10, 9.80, 12.30 μ 。

veratramine および triacetate をそれぞれ標品と混融し, 融点の降下を認めず。

Me_2CO 易溶部 (A-E) は, Me_2CO を留去乾燥後, 残渣を 5% AcOH にて反覆抽出する。(AcOH 抽出液が Wagner 試液に陰性となるまで)。不溶の樹脂様物質を除き, 5% AcOH 溶液約 200 cc を得。5% AcOH 溶液 (pH 4~5) を CHCl_3 で振盪抽出し, 着色物質および弱塩基性物質を除き, ついで 0~5° に氷冷しつつ 20% NaOH で pH 9.0~9.5 とし AcOEt にて振盪抽出し, エステルアルカロイドの混合物である非結晶性塩基 (0.1%) を得。 CHCl_3 抽出液にはなお jervine および rubijervine を含有することが PC 1 により判つたので CHCl_3 を留去後, 残渣 (R-3) を Me_2CO にて分別結晶し, 難溶部より jervine, 易溶部より rubijervine を得。

jervine 部は先の結晶 (Cryst 1, Cryst 2) と合せ, MeOH で再結し, 無色針状晶の jervine を得. $C_{27}H_{39}O_3N$ 計算値 C 76.18, H 9.24, 実験値 C 75.80, H 9.05, mp 243°(decomp), $[\alpha]_D^{25} : -160^\circ$ ($c=0.40$, EtOH), UV $\lambda_{\max}^{EtOH}$ 251 m μ ($\log \epsilon$ 4.10), IR $\lambda_{\max}^{Nujol}$ 5.87, 6.15 μ .

jervine 塩酸塩: 無色針状晶 (EtOH 再結) $C_{27}H_{40}O_3NCl$ 計算値 C 70.16, H 8.73, 実験値 C 70.20, H 8.84, mp 293°(uncorr), IR $\lambda_{\max}^{Nujol}$ 3.7~4.0, 5.87, 6.15, 6.30 μ .

diacetyljervine: jervine 1 g を Ac_2O 10 g 中 1 時間煮沸, 冷後水を加え析出する結晶を Me_2CO で再結, 無色針状晶の diacetyljervine を得. $C_{31}H_{43}O_5N$ 計算値 C 73.05, H 8.51, 実験値 C 73.00, H 8.51, mp 164~165°, IR $\lambda_{\max}^{Nujol}$ 5.80, 5.87, 6.02, 6.15, 8.05, 9.70 μ .

N-acetyljervine: diacetyljervine 300 mg を熱 EtOH に溶解, 8% EtOH 性 KOH 10 cc を加え 20 分加熱還流. 冷後水を加え, 析出する結晶を Me_2CO で再結し, 無色針状晶の N-acetyljervine を得. $C_{29}H_{41}O_4N$ 計算値 C 74.47, H 8.84, 実験値 C 74.26, H 8.78, mp 236~237°(decomp) (170° で発泡), IR $\lambda_{\max}^{Nujol}$ 5.88, 6.02, 6.15, 6.30 μ .

jervine およびその誘導体をそれぞれ標品と混融し, 融点の降下を認めず.

rubijervine 部を Me_2CO で再結し, 無色羽状晶の rubijervine を得. $C_{27}H_{43}O_2N$ 計算値 C 78.40, H 10.48, 実験値 C 78.45, H 10.72, mp 240°(decomp), IR $\lambda_{\max}^{Nujol}$ 3.03, 6.05 μ .

dibenzoylrubijervine rubijervine 200 mg に $BzCl$ 4 cc, pyridine 4 cc, ベンゼン 4 cc を加え 1.5 時間油浴中煮沸, 冷後ベンゼンを留去し, 水を加え NH_3 アルカリ性とし, $CHCl_3$ で抽出, $CHCl_3$ を留去後, 褐色油状物質を Me_2CO で再結し, 無色針状晶の dibenzoylrubijervine を得. $C_{41}H_{51}O_4N$ 計算値 C 79.19, H 8.27, 実験値 C 78.75, H 8.56, mp 193~195°, IR $\lambda_{\max}^{Nujol}$ 5.90, 6.30, 7.85, 9.10, 14.08 μ .

rubijervine をその標品と混融し, 融点の降下なく IR スペクトルも全く一致する.

エステルアルカロイドの単離 (クロマトパイル法) 非結晶性塩基 (A-B) 10 g を約 20 cc の Me_2CO に溶解し, これを円形濾紙 (東洋濾紙 No. 2 径 18.5 cm) 20 枚に湿潤せしめ, 充分に乾燥後, 同円形濾紙 (固定相として 0.2M 酢酸緩衝液 (pH 3.5) を湿潤せしめ, 湿潤度を 30% とす.) 600 枚の上部より 30 枚目に挿入し, 約 10 日間, 下降法にて展開溶媒 $AcOBu \cdot BuOH \cdot HCOOH$ (25:5:1) 約 10 L を流出す. 展開後, 濾紙を風乾, 原点より 30 枚宛とり, それぞれ Me_2CO で抽出し, Me_2CO を留去し, 残渣を PC 1 にて検査し, 原点を除く最小 Rf 値の各フラクションを合す. これ (樹脂様物質) を水に溶解し, 不溶の樹脂様物質を活性炭で処理して除き, 水溶液を 20% Na_2CO_3 で, 0~5° に氷冷しつつ pH 9.0~9.5 とし, Et_2O で抽出. Et_2O 抽出液を脱水・乾燥後, Et_2O を留去し, 残渣に 85% $HCOOH$ を加え義酸塩を再製, 減圧にて蒸発乾固, 残渣 (義酸塩) を Me_2CO から再結を繰返して精製し, エステルアルカロイドの義酸塩 E_1 を得. $C_{33}H_{51}O_{11}N$ 計算値 C 62.14, H 8.06, N 2.19, 実験値 C 61.97, H 8.50, N 2.11, mp 202°(decomp), $[\alpha]_D^{18} : -36.8^\circ$ ($c=1.25$, pyridine), UV $\lambda_{\max}^{EtOH}$ 217 m μ ($\log \epsilon$ 1.80), IR $\lambda_{\max}^{Nujol}$ 5.85, 6.09, 6.25 μ . Rf (PC 2) 0.98.

ついで E_1 を水に溶解し, 20% Na_2CO_3 で 0~5° に氷冷しつつ pH 9.0~9.5 とし, Et_2O で抽出, 遊離のエステルアルカロイド Ea (zygadenine δ -lactone の angelic acid ester) を得. $C_{33}H_{47}O_8N \cdot H_2O$ 計算値 C 64.95, H 8.35, N 2.37, 実験値 C 65.49, H 8.46, N 2.18, mp 235°(decomp), $[\alpha]_D^{15} : -10.9^\circ$ ($c=1.65$, $CHCl_3$), UV $\lambda_{\max}^{EtOH}$ 217 m μ ($\log \epsilon$ 3.00), IR $\lambda_{\max}^{Nujol}$ 5.82, 6.02 μ , Rf (PC 2) 0.98, (0.01%).

エステルアルカロイド Ea (zygadenine δ -lactone angelic acid ester). Ea の構成アルカミンおよび酸を検べるため, Ea 450 mg を MeOH 15 cc に溶解し, 5% $NaHCO_3$ 6 cc を加え 1 時間煮沸鹼化. MeOH を留去後, 残液 (5~6 cc) を $CHCl_3$ と振盪抽出, $CHCl_3$ 層を分取, 水洗乾燥後留去, ベンゼンから再結し, アルカミン (zygadenine δ -lactone) を得. $C_{27}H_{41}O_7N$ 計算値 C 65.96, H 8.41, N 2.85, 実験値 C 66.17, H 8.20, N 3.01, mp 252°(decomp), $[\alpha]_D^{15} : -59.4^\circ$ ($c=1.70$, $CHCl_3$), IR $\lambda_{\max}^{Nujol}$ 5.78 μ , Rf (PC 2) 0.65. アルカミン (zygadenine δ -lactone) を標品と混融して融点の降下を認めず, IR スペクトルも標品と全く一致した. つぎに酸を検索するため, 先の水層および洗液を合せ, 10% HCl で pH 6.5~7.0 とし, これに *p*-phenylphenacyl bromide 450 mg, EtOH 20 cc を加え 2 時間煮沸, 冷後析出物 (*p*-phenylphenacyl bromide と *p*-phenylphenacyl ester の混合物) 500 mg を回収し乾燥後, ベンゼン・石油・エーテル (1:3) に溶解し, 乳鉢で研磨混和せる約 30 倍量の silica gel-celite (3:1) にてクロマトを行なう. ベンゼン・石油エーテル (1:3) 溶出部より *p*-phenylphenacyl bromide を, ベンゼン・石油エーテル (1:1) 溶出部より無色束針晶 (EtOH 再結) mp 87° のアングリカ酸エステルを得. $C_{19}H_{18}O_8$ 計算値 C 77.53, H 6.16, 実験値 C 77.35, H 6.09, IR $\lambda_{\max}^{Nujol}$ 5.75, 5.87, 6.02, 6.20, 8.15, 8.77, 10.25, 11.85, 13.20 μ . アングリカ酸エステルは標品と混融して, 融点降下を認めず, IR スペクトルも標品と全く一致する.

エステルアルカロイド Ea (Zygadenine δ -lactone angelic acid ester) の構成酸の定量 (1) クーン・ロート法による揮発性酸の定量. Ea 28.6 mg を MeOH 8 cc に溶解し, 4% $NaOH$ 4 cc を加え 1 時間煮沸鹼化. MeOH を留去後, 25% *p*-toluenesulfonic acid 5 cc を加えて酸性とし, 水蒸気蒸留を行なう. 蒸留液を 25 cc ずつ分取し, 0.01N $NaOH$ にて滴定すると, 5.86 cc を消費. (Ea が monoester であるとしたときの理論消費量: 4.83 cc). (2) 分子量測定による構成酸の定量. Ea 27.7 mg を Me_2CO 3 cc に溶解し, 0.01N HCl 10.00 cc を加え, 0.01N $NaOH$ で逆滴定. Ea は 0.01N HCl 4.69 cc と中和. 分子量: Ea が monoester であるとしたときの理論値 591.7, 実験値 590.6. 故にエステルアルカロイド Ea は zygadenine δ -lactone の angelic

acid monoester である。

アルカロイドのペーパークロマトグラフィー PC 1 固定相：0.2 M 酢酸緩衝液 (pH 3.5) で湿潤せしめ、湿潤度 (乾燥紙の重量と湿潤後の重量増加の差を乾燥紙の重量で除した値の百分率) を 30% とす。移動相：AcOBu·BuOH·HCOOH (25 : 5 : 1), 展開時間：14~15 時間 (上昇法)。

PC 2 移動相：BuOH·AcOH·H₂O (4 : 1 : 5) の上層, 展開時間：約 16 時間 (上昇法)。

呈色試液 (1) 0.01% bromphenol blue-MeOH 溶液, (2) Dragendorff 試液。

Rf 値：Table I の通り。

Table I. Rs Values (PC 1 : s=rubijervine, PC 2 : s=zygadenine δ -lactone)

	PC 1	PC 2
Rubijervine	1.00	top
Jervine	1.40	top
Veratramine	1.65	top
Zygadenine δ -lactone	0.00	1.00
Ea	—	1.50
E ₁	—	1.50

Rf value (PC 1) : Rubijervine 0.45 $\pm$ 0.05

Rf value (PC 2) : Zygadenine δ -lactone 0.65 $\pm$ 0.05 at 20~22°

九州大学医学部薬学科

UDC 547.833.9.07 : 582.675.4

山口秀夫, 中野欣一：防已科植物アルカロイド研究 (第 175 報*) コウシュウヤクの
アルカロイド (補遺 15**) *dl*-7-Methylcoclaurine の合成

Hideo Yamaguchi and Kin-ichi Nakano : Studies on the Alkaloids of
Menispermaceae Plants. CLXXV. Alkaloids of *Cocculus laurifolius*
DC. (Suppl. 15). Synthesis of *dl*-7-Methylcoclaurine.

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

As one of the compounds allied to coclaurine (I), *dl*-7-methylcoclaurine (XII), not yet reported in any literature, was synthesized.

(Received February 9, 1959)

coclaurine (I) ならびにその類似化合物すなわち 1-benzyltetrahydroisoquinoline 類中で 4'- および 6,7- の位置に水酸基または methoxyl 基を有し, -NH 基または -NCH₃ 基を有する化合物は既に多数合成され, 今日迄に *dl*-4'-methylcoclaurine¹⁾ (II), *dl*-coclaurine²⁾ (I), *dl*-isococlaurine³⁾ (III), *dl*-N-methylcoclaurine⁴⁾ (IV), *dl*-O,O-dimethylcoclaurine⁴⁾ (V), *dl*-armepavine⁵⁾ (VI), *dl*-O,O,N-trimethylcoclaurine^{4,5)} (VII), *dl*-N-methylisococlaurine⁶⁾ (VIII), *dl*-N,4'-dimethylcoclaurine⁶⁾ (IX), *dl*-demethylcoclaurine⁶⁾ (X), *dl*-N,4'-

* 本研究は, 富田真雄: 防已科植物アルカロイド研究 (M. Tomita: Studies on the Alkaloids of Menispermaceae Plants) の一部である。第 174 報: 富田, 上田: 本誌 79, 977(1959)。

** (補遺 14) 山口: 本誌 78, 733(1958)。

*** Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

1) 富田, 中口, 高木: 本誌 70, 152(1950)。

2) 富田, 中口, 高木: 本誌 71, 1046(1951); J. Finkelstein: J. Am. Chem. Soc. 73, 550(1951); K. Krazl, G. Billek: Monatsh. 82, 568(1951); *ibid.* 83, 1045(1952)。

3) 富田, 山口: 本誌 72, 1219(1952)。

4) 富田, 楠田: 本誌 72, 793(1952); D. A. A. Kidd, J. Walker: J. Chem. Soc. 1954, 669。

5) L. Marion, L. Lemay, V. Portelance: J. Org. Chem. 15, 216(1950); 富田, 山口: Pharm. Bull. (Tokyo) 1, 11(1953)。