UDC 547.9448

54. 石井 永：フユザンショウ *Xanthoxylum planispium* Sieb. et Zucc.のアルカロイド その 3^{*1} Xanthoplanine の構造(ミカン科植物アルカロイド研究 第 13 報^{*1})

Hisashi Ishii: Studies on the Alkaloids of Rutaceous Plants. XIII.

Alkaloids of *Xanthoxylum planispium* Sieb. et Zucc. (3).

Structure of Xanthoplanine.

(Faculty of Pharmacy, Kyoto University^{*2})

Structural examinations were made on xanthoplanine, a new water-soluble quaternary base contained in *Xanthoxylum planispium* Sieb. et Zucc. (Japanese name "Fuyuzansho") (Rutaceae), and O-methylxanthoplanine iodide was found to be entirely identical with O,O-dimethylaurifoline iodide (I: $R_{1-4} = \text{CH}_3$). It was further confirmed that O-ethylxanthoplanine iodide showed the same infrared spectrum (in chloroform) as that of synthesized *dl*-O-ethyl-N-methylaurotetanine methiodide (VII) and that O-ethylxanthoplanine methine methiodide showed the same infrared curve (KBr) as that of synthesized O-ethyl-N-methylaurotetanine methine methiodide (IX). It follows, therefore, that the new base, xanthoplanine, is N,N-dimethylaurotetanine, an aporphine-type quaternary base indicated by formula (X).

(Received June 23, 1960)

前報^{*1}において著者はフユザンショウ *Xanthoxylum planispium* Sieb. et Zucc. より一新水溶性第四級塩基を単離し、本塩基にたいし xanthoplanine と命名し、その組成式は $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}^{\oplus}$ に相当し OCH_3 基 3 個, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 基 1 個を有する aporphine 型塩基であることを述べた。今回著者は xanthoplanine について研究の結果、その構造を明らかにすることができた。

xanthoplanine iodide を水酸化カリウムとヨウ化メチルでメチル化すると O-methylxanthoplanine iodide, 無色針状晶, mp 225~227°(decomp), $[\alpha]_D^{25} +80 \pm 1^\circ$ (EtOH) を得る。本塩基の元素分析値は $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{NI}$ に一致し, OCH_3 基 4 個, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 基 1 個を検出する。さらに本塩基は防己科 Menispermaceae 植物コウシュウウヤク *Cocculus Laurifolius* DC. より富田, 楠田¹⁻³⁾により単離され、その構造も決定されている aporphine 型水溶性第四級塩基である laurifoline (I: $R_1 = R_3 = \text{CH}_3$, $R_2 = R_4 = \text{H}$) より得られた O,O-dimethylaurifoline iodide²⁾ (I: $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{CH}_3$) mp 221° と IR スペクトル (Nujol) を比較した結果両者全く一致する。こ

の事実は xanthoplanine の aporphine 骨格における酸素の配位が天然に比較的分布の広い他の aporphine 型

^{*1} 第 12 報 (その 2) 石井, 原田: 本誌 81, 238(1961). 本研究は富田真雄: ミカン科植物アルカロイド研究 (M. Tomita: Studies on the Alkaloids of Rutaceous Plants) の一部である。

^{*2} Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

1) M. Tomita, F. Kusuda: Pharm. Bull. (Japan) 1, 1(1953).

2) *Idem*: *Ibid.* 1, 5(1953).

3) F. Kusuda: *Ibid.* 1, 55(1953).

水溶性第四級塩基である magnoflorine (Π : $R=H$) 型の酸素配位ではなく laurifoline 型の酸素配位であり、したがって xanthoplanine の構造は (I) で示される構造式のうち 1 個の R が H で他の 3 個が CH_3 で書き表わされる aporphine 型フェノール性第四級塩基であることが明らかになった。

現在までに aporphine 型塩基で laurifoline 型の酸素配位を有し、しかも OCH_3 基 3 個, OH 基 1 個を有する塩基としては glaucentrine⁴⁾ (III : $R_1=R_3=CH_3$, $R_2=H$), laurotetanine⁵⁾ (III : $R_2=CH_3$, $R_1=R_3=H$) ならびにその N -メチル化体である N -methyllaurotetanine⁶⁻⁸⁾ (III : $R_1=R_2=CH_3$, $R_3=H$) の三種が天然物として単離され、それらの構造も解明されている。ここにおいて著者は xanthoplanine の分解成績体とこれら塩基の分解成績体との比較を試みる目的で次の実験を行なった。

xanthoplanine chloride を水酸化カリウムおよびヨウ化エチルでエチル化すると O -ethylxanthoplanine iodide, 無色針状晶, mp 209~211°(decomp) を得る。本塩基の元素分析値は $C_{23}H_{30}O_4NI \cdot H_2O$ に一致し、この O -ethylxanthoplanine iodide について Hofmann 分解を行なえば塩酸塩として O -ethylxanthoplanine methine hydrochloride, 無色針状晶, mp 254~255°(decomp) を得る。本塩酸塩を一たん遊離塩基にした後 methiodide に誘導すれば O -ethylxanthoplanine methine methiodide, 無色柱状晶, mp 281~283°(decomp) を与える。ここに得られた methine methiodide に第二次 Hofmann 分解をおこなえば O -ethylxanthoplanine des- N -base, 無色骸子状晶, mp 142~144.5° を得る。さらにこの des- N -base を $KMnO_4$ で酸化すれば phenanthrenecarboxylic acid, 淡黄色針状晶, mp 233~236° を得る。これらの各分解成績体の融点を既知の第三級塩基の各対応する分解成績体の融点と比較すれば Table I のとおりである。

Table I. Melting Points of Degradative Products of Xanthoplanine, N -Methyllaurotetanine, and Glaucentrine

Base Products	Xanthoplanine m. p. (°C)	N -Methyllaurotetanine (III : $R_1=R_2=CH_3$, $R_3=H$) m. p. (°C)	Glaucentrine (III : $R_1=R_3=CH_3$, $R_2=H$) m. p. (°C)
Iodide (Methiodide)	148~149 (wet 120) (190) ^{*1}	187~188.5 (unsharp) ⁸⁾	
O -Ethyl base iodide (O -Ethyl base methiodide)	209~211 (decomp.)	225~226 ⁶⁾	225 ⁴⁾
O -Ethyl base methine (O -Ethyl base methylmethine)	oil		
Methine hydrochloride	254~255 (decomp.)		
Methine methiodide	281~283 (decomp.)	272~274 ⁷⁾ 273~274 ⁸⁾	
O -Ethyl base des- N -base	142~144.5	137~138.5 ⁷⁾ 139~140.5 ⁸⁾	
Phenanthrenecarboxylic acid	233~236 (decomp.)	236~237 ⁷⁾ 235~237 ⁸⁾	

このうち glaucentrine⁴⁾ の構造研究はアルカロイドの O -ethyl 体を全合成することによる方法で行なわれているため対応する分解成績体の性質は不明であるが、Table I よりみて xanthoplanine の分解成績体の性質が N -methyllaurotetanine (III : $R_1=R_2=CH_3$, $R_3=H$) の各対応する分解成績体の性質に比較的似ているため、つぎの方法によって直接 N -methyllaurotetanine と比較研究を行なった。

当教室においてさきに橋川⁹⁾ は防己科アルカロイド研究の一環として dl - N -methyllaurotetanine の全合成を行なっているが、著者は橋川の合成した中間原料のうち比較的保有する量の多い dl - O -benzyl- N -methyllauro-

4) R. H. F. Manske: Can. J. Research 8, 592(1932) (C. A. 27, 5148(1933)); Can. J. Research 10, 521(1934) (C. A. 28, 4537(1934)); Can. J. Research 10, 765(1934) (C. A. 28, 5179(1934)); R. H. F. Manske, E. Charlesworth, W. R. Ashford: J. Am. Chem. Soc. 73, 3751(1951).

5) M. Greshoff: Ber. 23, 3546(1890); E. Späth, F. Strauhal: Ibid. 61, 2395(1928); G. Barger, J. Eisenbrand, L. Eisenbrand, E. Schlittler: Ibid. 66, 450(1933); G. Barger, R. Silberschmidt: J. Chem. Soc. 1928, 2919.

6) E. Späth, K. Tharrer: Ber. 66, 583(1933).

7) E. Späth, E. E. Suominen: Ibid. 66, 1344(1933).

8) A. Rüegger: Helv. Chim. Acta 83, 754(1959).

9) 橋川: 本誌 79, 83(1959).

Chart 1.

tetanine (IV) picrate を原料として Chart 1 にしたがって O-ethyl-N-methylaurotetanine methine methiodide (IX) を合成した. すなわち *dl*-O-benzyl-N-methylaurotetanine (IV) picrate (mp 209°)⁹⁾ を分解して得られる遊離塩基を 20% 塩酸で脱 benzyl 化を行ない、ついでヨウ化メチルで *dl*-N-methylaurotetanine methiodide^{*3} (IV), 無色針状晶, mp 241~243°(decomp) に誘導した. ここに得られた *dl*-N-methylaurotetanine methiodide (VI) とさきに著者が天然に得た xanthoplanine iodide の両塩基ともクロロホルム等の溶媒に難溶で溶液における IR スペクトルの比較が不能であるため、さらに *dl*-N-methylaurotetanine をヨウ化エチルと水酸化カリウムにより *dl*-O-ethyl-N-methylaurotetanine methiodide (VII), 無色骰子状晶, mp 224~226°(decomp) とし、O-ethylxanthoplanine iodide と両者のクロロホルム溶液における IR スペクトルを比較したところ両者の吸収は全く一致した. さらに *dl*-O-ethyl-N-methylaurotetanine methiodide (VII) を第一次 Hofmann 分解をおこなって得られる O-ethyl-N-methylaurotetanine methyl methine (VIII) はヨウ化メチルにより処理して O-ethyl-N-methylaurotetanine methine methiodide (IX), 無色針状晶, mp 263°(decomp) に誘導した. ここに得られる methiodide (IX) は、さきに xanthoplanine に同様の分解をおこなって得られた O-ethylxanthoplanine methine methiodide と IR スペクトル (KBr) を比較の結果同一物質であることを確認した. したがってこれらの実験事実より著者の得た xanthoplanine は構造式 (X) で表わされる aporphine 型フェノール性第四級塩基であることが証明確認された.

*3 橘川は *dl*-N-methylaurotetanine を oxalate として捕捉しているが methiodide には誘導していない. そのため *dl*-N-methylaurotetanine methiodide は文献未記載である.

現在までに著者は本邦産 Xanthoxylum に属する植物のうちでサンシ ュ¹⁰⁾ *X. piperitum* (LINN.) DC., アサカラザンシ ュ¹⁰⁾ *X. piperitum* (LINN.) DC. var. *inerme* MAKINO, カラスザンシ ュ¹¹⁾ *X. ailanthoides* SIEB. et Zucc. 等に含有されるアルカロイドの研究を行ない、いずれも主塩基は magnoflorine (Π : R=H) であることを明らかにしてきた。一方カラスザンシ ュの副塩基である laurifoline (I : $R_1=R_3=CH_3$, $R_2=R_4=H$) は主塩基である magnoflorine と aporphine 核における酸素配位が異なつた異性体の塩基であることを指摘しておいた。また一方において Hughes 等¹²⁾ はオーストラリア産の Xanthoxylum に属する *X. brachyachanthum* F. MUELL および *X. veneficum* F. M. BAIL より magnoflorine の O-メチル体と見なされる menisperine (Π : R= CH_3) を単離し、Deulofeu 等¹³⁾ は Xanthoxylum に近縁の Fagara に属する *Fagara coco* (GILL.) ENGL. の主塩基も menisperine であることを報告している。今回著者の得た xanthoplanine と menisperine の関係は、laurifoline と magnoflorine との関係と同じであつて aporphine 核における酸素配位を異にする異性体の関係にあることが理解される。また Greshoff⁵⁾ はクス科 Lauraceae に属する *Litsea chrysocoma* BLUME, *L. citrata* BLUME (*Tetranthera citrata* NEES), *Actinodaphne procera* NEES ならびに Combretaceae に属する *Illigera pulchra* BLUME より第二級塩基である laurotetanine (III : $R_2=CH_3$, $R_1=R_3=H$) を単離しており、Späth 等⁷⁾ は上述の *L. citrata* から第三級塩基である N-methylaurotetanine (III : $R_1=R_2=CH_3$, $R_3=H$) を得ている。最近 Rüegger⁸⁾ は Monimiaceae に属する *Peumus boldus* MOLINA にも N-methylaurotetanine が含有されることを報告している。このように同じ構造をもつ第二級、第三級、および第四級型塩基が天然に存在し、しかもその含有される family が多岐にわたることは植物分類学上興味深いことである。

さらに magnoflorine (Π : R=H), menisperine (Π : R= CH_3), laurifoline (I : $R_1=R_3=CH_3$, $R_2=R_4=H$), xanthoplanine (X) の植物生体内における生成過程を考察するとコウシュウヤクに含有されている benzylisoquinoline 型第三級塩基である coclanoline¹⁴⁾ (XI : R=H) を基本体として tetrahydroisoquinoline 核の 8 位と benzyl 基の (a) におけるオルト位と縮合して aporphine 核を形成すれば magnoflorine の骨格を与え、一方 (b) 位と縮合すれば laurifoline の骨格を与えること、さらに coclanoline の O-メチル体である laudanin¹⁵⁾ (XI : R= CH_3) を基本体として同様に tetrahydroisoquinoline 核の 8 位と (a) 位とが縮合すれば menisperine の骨格を与え、さらに (b) 位とが縮合すれば xanthoplanine (X) の骨格を与えることになる。これらの事実は他の本邦産のミカン科植物であるキハダ *Phellodendron amurense* RUPR. に含有される phellodendrine¹⁶⁾ (XII) は coclanoline における isoquinoline 核の N (XI : C 位) と増炭縮合反応により protoberberine 核を形成したとみなされることを考え併せると、ミカン科植物の生体内におけるアルカロイドの生成する途中の段階において coclanoline 型の塩基が重要な役割をなしていることを暗示するものとして植物生理学上注目に値するものである。

実 験 の 部^{*4)}

Xanthoplanine (X) iodide のメチル化 xanthoplanine iodide (mp 148~149°(decomp) (120° 付近で湿潤)) 151 mg とこれに *N* KOH·MeOH 溶液 5 cc および MeI 2.5 cc を加え、水浴上 2.5 hr 還流。ついで *N* KOH·MeOH ならびに MeI 2.5 cc および MeOH 5 cc をさらに加え 2.5 hr 還流を続ける。反応終了後減圧下過剰の MeI と MeOH を留去。残渣を $CHCl_3$ で抽出、不溶性の KI を除去。 $CHCl_3$ 溶液は減圧下溶媒を留去。残留する油状物質に EtOH を加え結晶化。EtOH より再結晶を繰り返せば O-methylxanthoplanine iodide を得。無色針状晶, mp 225~227°(decomp). $[\alpha]_D^{25} 80 \pm 1^\circ$ ($c=0.507$, EtOH). 収量 103 mg. $C_{22}H_{23}O_4NI$ 計算値 C 53.12, H 5.67, OCH_3 24.98, $N(CH_3)_2$ 6.05, 実験値 C 53.23, H 5.78, OCH_3 24.34, $N(CH_3)_2$ 3.48. ここに得られる O-methylxanthoplanine iodide の IR (Nujol) はコウシュウヤクの塩基である laurifoline より誘

10) 富田, 石井: 本誌 77, 810(1957).

11) 富田, 石井: 本誌 78, 1441(1958).

12) J. R. Cannon, G. H. Hughes, E. Ritchie, W. C. Taylor: Australian J. Chem. 6, 86(1953).

13) J. Comin, V. Deulofeu: J. Org. Chem. 19, 1774(1954).

14) F. Kusuda: Pharm. Bull. (Japan) 1, 189(1953).

15) R. H. F. Manske, H. L. Holmes: "The Alkaloids Chemistry and Physiology," Vol. 4, 57(1954), Academic Press.

16) M. Tomita, T. Nakano: Pharm. Bull. (Tokyo) 5, 10(1957); 富田, 国友: 本誌 78, 1444(1958); 本誌 80, 1238(1960)

*4) 融点はすべて未補正。

導される O,O-dimethylaurifoline (I : $R_1=R_2=R_3=R_4=CH_3$) iodide の IR (Nujol) と全く一致。

Xanthoplanine (X) chloride のエチル化 xanthoplanine chloride (mp 218~220°(decomp)) 150 mg に EtI 5 cc ならびに *N* KOH·EtOH 10 cc を加えて水浴上 2.5 hr 加熱還流。ついで EtI 5 cc および *N* KOH·EtOH 10 cc を追加した後さらに 2.5 hr 還流。反応終了後減圧下過剰の EtI および EtOH を留去。残渣を $CHCl_3$ で抽出し不溶性の KI を除去。 $CHCl_3$ 抽出液は溶媒を留去した後残渣を EtOH より 1 回、ついで Me_2CO より再結晶を繰り返せば O-ethylxanthoplanine iodide, 無色針状晶, mp 209~211°(decomp) 145 mg を得。 $C_{28}H_{30}O_4NI \cdot H_2O$ 計算値 C 52.18, H 6.09, 実験値 C 52.27, H 5.91。ここに得られる O-ethylxanthoplanine iodide の IR ($CHCl_3$) は dl-O-ethyl-N-methylaurotetanine (VII) methiodide の IR ($CHCl_3$) と全く一致。

O-Ethylxanthoplanine (VII) iodide の Hofmann 分解 O-ethylxanthoplanine iodide 100 mg を MeOH 2 cc に溶解しこれに KOH 4 g を水 4 cc に溶解したものを加え沸騰水浴上 5 hr 加熱還流。反応終了後反応液より MeOH を留去し冷後 Et_2O で抽出。 Et_2O 溶液は K_2CO_3 で乾燥後溶媒を留去。残渣は無水ベンゼンに溶解し活性 Al_2O_3 (5×75 mm) でカラムクロマト処理。最初に溶出する螢光部分 (微量) と上層に吸着される螢光部分とに分離。最初溶出されるベンゼン溶液はベンゼンを留去。暫時放置すれば結晶化。本結晶は MeOH, EtOH に不溶, Me_2CO に熱時易溶冷時難溶, ベンゼンに易溶, 10% HCl に不溶。Meyer, Dragendorff 試薬に陰性, Me_2CO より再結晶, 無色骸子状晶 mp 54~57° 約 3 mg を得。本物質は以上の性質より副生した中性物質と確認。一方 Al_2O_3 の上層に吸着されている螢光部分は溶媒を無水ベンゼンより無水 Et_2O に変えれば溶出。 Et_2O 留出液は溶媒を留去し, 残渣は 10% HCl に溶解すれば一たん完全に溶解した後無色針状晶を析出。本塩酸塩は濾取せずそのまま減圧下一たん留去乾固して過剰の HCl を留去。残渣を EtOH から再結晶を繰り返せば O-ethylxanthoplanine methine (VIII) hydrochloride, 無色針状晶 mp 254~255°(decomp) 70 mg を得。本塩酸塩 50 mg を少量の水に溶解後 10% KOH を加えてアルカリ性とし, Et_2O で振り, Et_2O 溶液は K_2CO_3 で乾燥後溶媒を留去。残渣を数滴の EtOH に溶解し MeI を加えて暫時室温に放置すれば結晶を析出。本結晶を濾取し EtOH で再結晶を繰り返せば無色柱状晶, O-ethylxanthoplanine methine methiodide mp 281~283°(decomp) 約 40 mg を得。本物質の IR (KBr) は O-ethyl-N-methylaurotetanine methine methiodide (IX) の IR (KBr) と比較して同定確認。

O-Ethylxanthoplanine methine methiodide (IX) の Hofmann 分解 O-ethylxanthoplanine methine methiodide mp 281~283°(decomp) 35 mg, EtOH 1 cc および KOH 1 g を水 2 cc に溶解したものを加えて水浴上 20 min 加熱還流。反応終了後 EtOH を留去し冷後 Et_2O で振り, Et_2O 溶液は 10% HCl で振り転溶物を除去した後 K_2CO_3 で乾燥し Et_2O を留去すれば結晶析出。結晶を濾取し Et_2O より再結晶。O-ethylxanthoplanine des-N-base, 無色骸子状晶 mp 142~144.5° 25 mg を得。

O-Ethylxanthoplanine des-N-base の酸化 O-ethylxanthoplanine des-N-base mp 142~144.5° 20 mg を Me_2CO に溶解し, 40° で $KMnO_4$ 0.05 g を溶解した水溶液を滴下し滴下終了後 4 hr 放置。反応終了後 SO_2 gas を通じて過剰の $KMnO_4$ ならびに析出した MnO_2 を分解後 Et_2O で振る。 Et_2O 溶液^{*5} は $MgSO_4$ で乾燥後溶媒を留去。残渣を 5% NaOH で加温溶解し中性物質を除去。5% NaOH 溶液は 5% HCl で中和後ここに析出する酸を Et_2O に転溶させ, Et_2O 溶液は $MgSO_4$ で乾燥後溶媒を留去。残渣は bp_{0.3mm} 210~215° (浴温) で昇華させれば phenanthrenecarboxylic acid 淡黄色針状晶 mp 233~236°(decomp) 約 3 mg を得。

dl-N-Methylaurotetanine methiodide (VI) dl-O-benzyl-N-methylaurotetanine (IV) picrate (mp 209°)^{*6} 90 mg を Me_2CO に溶解し活性 Al_2O_3 (8×60 mm) 層を通して遊離塩基に誘導。 Me_2CO 溶液は溶媒を留去し残渣に 20% HCl 4 cc を加え沸騰水浴上加熱すれば徐々に溶解する。内容物が全部溶解してからさらに 1 hr 加熱を続ける。冷後 HCl 酸性水溶液は Et_2O で振り, ついで NaOH アルカリ性として Et_2O で振る。NaOH アルカリ性母液は NH_4Cl を加えて NH_4OH アルカリ性としここに析出する油状物質を Et_2O で抽出。 Et_2O 溶液は K_2CO_3 で乾燥後溶媒を留去。残渣を少量の EtOH に溶解 MeI を加えて水浴上加温。析出する結晶を濾取。EtOH より再結晶を繰り返せば無色針状晶 mp 241~243°(decomp) 20 mg を得。本塩基は $CHCl_3$ に難溶のため溶液にて IR 吸収スペクトル測定不能。

dl-Ethyl-N-methylaurotetanine methiodide (VII) 上に得られた dl-N-methylaurotetanine methiodide (V) 全量に EtI 1.5 cc および *N* KOH·EtOH 10 cc を加えて 2 hr 還流。ついで EtI 1.5 cc および *N* KOH·EtOH 10 cc を追加しさらに 2 hr 還流を続ける。反応終了後過剰の EtI および EtOH を減圧下留去。残渣を $CHCl_3$ で抽出し不溶性の KI を除去。 $CHCl_3$ 溶液は減圧下留去。残渣を Me_2CO より再結晶を繰り返せば無色骸子状晶 mp 224~226°(decomp) 13 mg を得。

O-Ethyl-N-methylaurotetanine methyl methine methiodide (IX) dl-O-ethyl-N-methylaurotetanine methiodide (VII) 10 mg に MeOH 2 cc および KOH 4 g を水 5 cc に溶解したものを加え, 水浴上 1.5 hr 加熱還流。反応終了後 MeOH を留去し Et_2O で振り, Et_2O 溶液は K_2CO_3 で乾燥後溶媒を留去。残渣に数滴の EtOH を加えさらに MeI 少量を加え暫時室温に放置すれば methiodide が析出。結晶を濾取し EtOH より

*5 Et_2O 溶液は 5% NaOH で振りカルボン酸を転溶させようと試みたが Na 塩が水に難溶のため界面に析出してうまくいかないのでアルカリに Et_2O 溶液から転溶する方法はとらなかつた。

*6 当研究室において橋川⁹⁾の合成したもの。

り再結晶を繰り返せば無色針状晶 mp 263°(decomp) 2 mg を得.

本研究に際し終始御懇篤なる御指導を賜わった京都大学 富田真雄教授に厚く感謝致します. また本研究における旋光度は日本新薬研究所 小泉淳二, 三森信夫両氏, 赤外線吸収スペクトルは京都大学薬学部 町田勝之輔, 内田郁子両氏により測定, 元素分析は京都大学微量元素分析センター 穂積啓一郎博士ならびにその協力者によって施行せられたものでありここに記して謝意を表します.

京都大学薬学部

UDC 547.944.8

55. 石井 永: Skimmianine の還元成績体の合成 (ミカン科植物
アルカロイド研究 第 14 報^{*1})

Hisashi Ishii: Studies on the Alkaloids of Rutaceous Plants. XIV.
Syntheses of Some Hydrogenated Derivatives of Skimmianine.

(Faculty of Pharmacy, Kyoto University^{*2})

In order to obtain ultraviolet and infrared spectra of the reduction products of skimmianine, syntheses were carried out according to the route shown in Charts 1~3 for isoskimmianine (II), dihydroskimmianine (III), tetrahydroskimmianine (IV), tetrahydroisoskimmianine (V), tetrahydronorskimmianine (VI), norskimmianine (VII), tride-methyltetrahydroskimmianine (VIII), isodictamnine (XIII), and dihydrodictamnine (XIV). New compounds prepared in the present series of work included dihydroisoskimmianine (IX), dihydronorskimmianine (X), N-methyltetrahydroskimmianine (XV), and N-methyl-hexahydroskimmianine methiodide (XIX). Absorption of these compounds, which lacked the lactam and carbonyl bands in their infrared spectra, in the range of 1700 to 1600 cm^{-1} was examined (Table I).

(Received June 23, 1960)

著者は前報¹⁾において京都市天ヶ嶽産ツルシキミ *Skimmia japonica* THUNB. var. *intermedia* KOMATSU form. *repens* (NAKAI) HARA の含有塩基を検索中水溶性塩基として base C (仮称) を得, 本物質がその UV スペクトルならびに元素分析値よりみて furoquinoline 核より誘導される骨格を持つものではないかと推定した. 今回著者はミカン科植物にもつとも分布の広いアルカロイドである skimmianine (I) の還元成績体と上記の base C との UV ならびに IR スペクトルを比較するために skimmianine について種々の還元を追試するとともに数種の新還元成績体を合成することが出来た.

すでに太田等^{2,3)}は skimmianine (I) に対して PtO_2 を触媒として接触還元を行なえば furan 環の開裂した tetrahydro 体を与え, これらが 3-ethylcarbostyryl 体であることを明らかにした. また別に Price 等⁴⁾はミカン科に属する植物 *Acronychia baueri* SCHOTT および *Melicope fareana* ENGL. 中に含まれる furoquinoline アルカロイドの acronycidine の構造研究中 Raney Ni を触媒として接触還元を行ない tetrahydro 体である 3-ethylcarbostyryl 体と同時に dihydro 体を得た. ついで太田等⁵⁾は skimmianine (I) を PdO 触媒として還元して furan 環の 2,3 位の二重結合にのみ水素を付加した dihydro 体のみを得て, Price 等が得た dihydro

^{*1} 第 13 報 石井: 本誌 81, 243(1961). 本研究は富田真雄: ミカン科植物アルカロイド研究 (M. Tomita: Studies on the Alkaloids of Rutaceous Plants) の一部である.

^{*2} Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

1) 富田, 石井: 本誌 78, 1180(1958).

2) 太田: 本誌 73, 63(1953).

3) T. Ohta, T. Miyazaki: Pharm. Bull. (Japan) 1, 184(1953).

4) F.N. Lahey, J.A. Lambertson, J.R. Price: Australian J. Sci. Research A3, 155(1950).

5) 太田, 宮崎, 森: 本誌 74, 708(1954).