UDC 547.94 : 582.677

富田真雄, 古川 宏: モクレン科植物アルカロイド研究 (第27報^{*1})ユリノキ *Liriodendron tulipifera* L. のアルカロイド (1)

Masao Tomita and Hiroshi Furukawa: Studies on the Alkaloids of
Magnoliaceous Plants. XXVII. Alkaloids of
Liriodendron tulipifera L. (1).

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

Examinations were made on the alkaloids of *Liriodendron tulipifera* L. (Japanese name "Yurinoki") and liriodenine (oxoushinsunine) (II) was isolated and identified. Its mother liquor was submitted to multi-buffered paper chromatography and multi-buffer extraction, and two kinds of aporphine-type tertiary bases were isolated; B-Base hydroiodide, m.p. 237~239°(decomp.), $C_{22}H_{26}O_5N \cdot HI = C_{17}H_{11}(OCH_3)_3 \left(CH_2 \begin{smallmatrix} O^- \\ | \\ O^- \end{smallmatrix} \right) - (N-CH_3) \cdot HI$, and C-base, m.p. 208~210°(decomp.), $[\alpha]_D -236.3^\circ (CHCl_3)$, $C_{19}H_{19}O_4N = C_{16}H_{10}(OCH_3) \left(CH_2 \begin{smallmatrix} O^- \\ | \\ O^- \end{smallmatrix} \right) (OH)(N-CH_3)$.

(Received May 12, 1961)

モクレン科 Magnoliaceae 植物ユリノキ *Liriodendron tulipifera* L. の塩基性成分については, 最近 Buchanan, Dickey¹⁾ は北米産の本植物より mp 282° の黄色結晶を単離しこれを liriodenine と命名, さらにその母液より mp 235~236° の黄色結晶微量を単離したことを報告し, このうち liriodenine に対して (I) 式を提出した. 一方 Taylor²⁾ は (II) 式に相当する物質を合成し, これが liriodenine と全く同一物質であることを証明した.

(I)

(II)

また全く別の立場から楊³⁾ は 1958 年以来同じくモクレン科に属する台湾産タイワンオガタマノキ *Michelia compressa* MAXIM. var. *formosana* KANEHIRA, ギンコウボク *Michelia alba* DC., トキハレンゲ *Magnolia Coco* (LOUR.) DC. の塩基について研究したが, これらの植物には他の塩基とともに ushinsunine および oxoushinsunine と命名された 2 種の新塩基を含有することを発見した. さらに楊はこの二塩基の構造ならびに両者の関連性について研究し, ushinsunine の構造を明らかにするとともにこれを酸化すれば oxoushinsunine を生成することを確認. 最近楊はさらにこの oxoushinsunine が liriodenine (II) と全く同一物質であることを証明した.

ここにおいて著者等は日本産ユリノキ *Liriodendron tulipifera* L. についてその含有塩基を検討し, これを北米産の同一植物と比較する目的で本研究を行なった.

すなわち本植物木部のメタノールエキスを実験の部に詳述した方法により, まずアルカリ性で有機溶媒に転溶するいわゆる第3級塩基三種を結晶として単離した.

*1 第26報: 本誌 81, 703(1961).

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

1) M. A. Buchanan, E. E. Dickey: J. Org. Chem. 25, 1389(1960).

2) Dr. W. I. Taylor の私信による (Tetrahedron に投稿中).

3) 楊 蔵雄: 京都大学学位論文 (1961).

まず炭酸水素ナトリウムアルカリ性でクロロホルムに転溶する部分より mp 281~282°(decomp) を示す黄色針状結晶 (A 塩基) $C_{17}H_9O_3N$ を得, これを liriodenine (oxoushinsunine) とその IR スペクトル (Nujol) および UV スペクトルを比較の結果全く同一物質なることを確認した。

つぎに liriodenine を分別した母液について McIlvaine 緩衝液を用い, multi-buffer extraction により, まずヨード水素酸塩として mp 237~239°(decomp) の無色針状結晶 (B 塩基) を単離した。本物質の元素分析値は $C_{22}H_{25}O_5N \cdot HI$ に一致し, OCH_3 基 3 個, NCH_3 基 1 個を検出するが旋光性を示さない。Labat の methylenedioxy 反応陽性であり, その遊離塩基は結晶し難い。またその UV スペクトルは Fig. 1 のように aporphine 型塩基であることが予想されるが詳細については目下検討中である。

さらに A 塩基の母液を処理することにより遊離塩基として mp 208~210°(decomp) を示す無色骰子状結晶 (C 塩基) 少量を単離した。本塩基の分析値は $C_{19}H_{19}O_4N$ に一致し, Labat 反応ならびに Gibbs 試薬に陽性であり, OCH_3 基, NCH_3 基各 1 個を検出する。 $[\alpha]_D -236.3^\circ$ ($CHCl_3$)。またその UV スペクトルは Fig. 1 のように B 塩基と同様に aporphine 型塩基であることが推定される。

つぎに第四級塩基については常法にしたがい reineckate として沈殿捕捉し, ついでこれを分解し, picrate として mp 255~260° の塩基を, また iodide として mp 217~220° の塩基を得たがいずれも微量のため精査し得なかった。

以上の実験によれば日本産ユリノキにも北米産と同一の liriodenine を含有することを明らかにすることができたが, 副塩基においては多少異なるように思われる。また各塩基の含量も比較的少くないことを認めた。しかし本研究に使用した植物材料は京都市内の街路樹の秋に切り落とした枝部のみを原料としたものであり, その上採集後相当の年月を経たものであるために今回は予試験的に塩基性成分について検索したものであることを付言する。したがって今後さらに新鮮な材料により再検討を行なう予定である。

Fig. 1.
Ultraviolet Absorption Spectra of
B- and C-Base

— B-base·HI (EtOH)
----- C-base (EtOH)

実験の部^{*3}

塩基の抽出 本植物木部 26 kg より製した MeOH エキス 3.15 kg に 2% AcOH を加え冷浸, 不溶物を汙去。澄明な AcOH 酸性水溶液を $CHCl_3$ と振とう, 酸性および中性成分を除去。酸性水性層は $NaHCO_3$ でアルカリ性とし繰返し $CHCl_3$ 抽出。 $CHCl_3$ 層は初め黄色, 次第に緑色となる。水洗, 無水 $MgSO_4$ で乾燥, 溶媒留去。黒色油状の粗製塩基 16.5 g を得。 Rf^{*4} 0.50, 0.62。一方 $NaHCO_3$ アルカリ性水層は直ちに AcOH 酸性とし NH_4 reineckate を加え, 生じた塩基 reineckate を汙取, 風乾。

第三級塩基の処理 A-Base (Liriodenine) (II) の単離 粗製第三級塩基 16.5 g を $CHCl_3$ に溶解, Alumina^{*5} column chromatography (28×130 mm) により精製。 $CHCl_3$ 流下液を集め濃縮。結晶析出。 $CHCl_3$ より再結晶。黄色針状結晶。 mp 281~282°(decomp), 収量 140 mg。 $C_{17}H_9O_3N$ Anal. Calcd. C 74.18, H 3.30。

^{*3} 融点はすべて微量融点測定器 (柳本製作所) により測定。

^{*4} 汙紙クロマトグラフィー: 東洋汙紙 No. 50, $BuOH \cdot AcOH \cdot H_2O$ (63:10:27), 上昇法, Dragendorff 試薬にて呈色。

^{*5} Aluminiumoxyd Woelm neutral。

Found C 74.26, H 3.34. UV $\lambda_{\max}^{95\% \text{ EtOH}}$ $m\mu$ (log ϵ) 249.5 (4.12), 271 (4.02), 315 (3.33), 423 (3.71), $\lambda_{\min}^{95\% \text{ EtOH}}$ $m\mu$ (log ϵ) 235 (3.99), 260 (3.97), 295 (3.02), 342 (1.73). Iriodenine (oxoushinsunine) (mp 280~281°) との混融において融点降下せず, また IR (Nujol) は完全に一致.

Iriodenine 分離母液の MbPC*⁶ および multi-buffer extraction Iriodenine を分離した CHCl_3 の母液について MbPC を行なうと pH 4.0 付近に定着する塩基, および pH 2.2 においても定着せず over flow する塩基を認む. なお Iriodenine は pH 2.2 においても定着せず over flow する. つぎに Iriodenine を分離した CHCl_3 母液を pH 3.8 の McIlvaine buffer solution と振とう. buffer 溶液層は NaHCO_3 でアルカリ性とし Et_2O で繰返し抽出. Et_2O 層は水洗, 無水 MgSO_4 で乾燥, 溶媒留去. 油状物 660 mg を得. 少量の MeOH に溶解し, 10% HI 水溶液を加え放置すると沈殿を生ずる. MeOH より再結晶. 無色針状の塩基 HI 塩 (B-base·HI) 100 mg を得. mp 237~239°(decomp). $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{NHI}$ Anal. Calcd. C 51.71, H 5.13, N 2.74, OCH_3 18.20, (N) CH_3 2.94. Found C 51.72, H 5.14, N 2.78, OCH_3 17.0, 17.1, (N) CH_3 2.0, 3.4. $[\alpha]_D^{20} \pm 0^\circ$ ($c=0.67$, MeOH). Labat の反応: 結晶の少量を取り conc H_2SO_4 数滴を加え溶解, うすい桃色を呈す. これに gallic acid 少量を加え加温すると緑色を呈す. UV $\lambda_{\max}^{95\% \text{ EtOH}}$ $m\mu$ (log ϵ) 275 (4.25), 312 (3.96), $\lambda_{\min}^{95\% \text{ EtOH}}$ $m\mu$ (log ϵ) 254 (3.91), 300 (3.00) (Fig. 1). 本塩基の EtOH 溶液は UV ランプにより強い青色螢光を発する.

つぎに buffer solution 抽出 CHCl_3 母液は 5% H_2SO_4 と振とう. H_2SO_4 酸性水層は赤色を呈し, Meyer および Dragendorff 試薬に陽性. 氷冷しながら NH_4OH アルカリ性とし, くりかえし Et_2O 抽出. Et_2O 層は水洗, 無水 MgSO_4 で乾燥, 溶媒留去. CHCl_3 溶液とし放置すると微量の黄色結晶析出. mp 270°. Iriodenine との混融において融点降下せず. つぎに結晶分離母液は溶媒を留去, 黒色油状物を 99% EtOH 溶液とし放置, 結晶析出 (C-base). EtOH より再結晶. 無色骰子状結晶 mp 208~210°(decomp). 収量 80 mg. $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$ Anal. Calcd. C 70.14, H 5.89, N 4.31, OCH_3 9.54, (N) CH_3 4.61. Found C 69.94, 70.22, H 6.46, 6.28, N 4.22, 4.38, OCH_3 11.37, (N) CH_3 3.75. Labat 反応 blue, Gibbs 試薬により青色を呈す. $[\alpha]_D^{20} -236.3^\circ$ ($c=0.66$, CHCl_3). Rf*⁴ 0.64. UV $\lambda_{\max}^{95\% \text{ EtOH}}$ $m\mu$ (log ϵ) 278 (4.28), 301 (4.11), $\lambda_{\min}^{95\% \text{ EtOH}}$ $m\mu$ (log ϵ) 254 (3.92), 292 (4.07) (Fig. 1). methiodide: 塩基を少量の MeOH に懸濁, CH_3I を加えると結晶はただちに溶解, なお 1 hr 水溶上加温還流後, 溶媒留去. 残留油状物に少量の MeOH を加え刺激すると結晶析出. MeOH より再結晶. 無色骰子状結晶. mp 239~240°(decomp). UV $\lambda_{\max}^{95\% \text{ EtOH}}$ $m\mu$ (log ϵ) 277 (3.97), 304 (3.82), $\lambda_{\min}^{95\% \text{ EtOH}}$ $m\mu$ (log ϵ) 257 (3.69), 290 (3.70).

第四級塩基の処理 十分に風乾した第四級塩基 reineckate 9 g を Me_2CO 300 cc に溶解, 不溶物汙去. 汙液を Alumina*⁷ column chromatography (30×250 mm) により精製. Me_2CO 溶液に Ag_2SO_4 9.2 g の熱飽和水溶液を加え分解, 冷後 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 7.2 g の水溶液を加え塩基を chloride とする. 溶液を celite を用いて汙過, 無色澄明な汙液を石炭ガス気流中減圧濃縮. 不溶物を汙去 Rf*⁴ 0.51, 0.56. 汙液に Na picrate 飽和水溶液を加えると油状物が沈殿, 上澄液を除き油状物に Me_2CO , EtOH 混液を加え放置すれば結晶析出. 黄色針状結晶. mp 255~260°. 収量 50 mg. 微量のため精査せず. 上澄液は 10% HCl 酸性とし Et_2O と振とう, picric acid を除去. HCl 酸性層を石炭ガス気流中濃縮, 乾固. 残渣を少量の EtOH で浸出, 浸出液の溶媒留去. 残渣を少量の H_2O に溶解, KI を加えて放置, 無色針状結晶析出. MeOH より再結晶. mp 217~220°. 収量 10 mg. 微量のため精査せず.

本研究にあたり, 原料植物は阪大薬学部助教授 高橋真太郎氏の斡旋により京都市当局の好意によって入手したものでありここに記して謝意を表します. またエキス製造を担当された塩野義製薬株式会社 井川健二氏, およびその協力者, また元素分析を施行された本学元素分析センター 穂積啓一郎博士ならびにその協力者, 赤外部吸収スペクトルを測定された本学薬学部 浜中郁子氏に感謝します.

京都大学薬学部

*⁶ multi-buffered paper chromatography 東洋汙紙 No. 50, 溶媒: CHCl_3 , McIlvaine buffer solution, Dragendorff 試薬にて呈色 (“実験化学講座” 22, 430(1959) 丸善).

*⁷ Aluminium oxydatum standard (Merck).