終りに臨み終始御懇篤を賜わった恩師 富田真雄教授に衷心より感謝致します。また貴重な標品を分与された名古屋市立大学薬学部 織田範一氏, IR スペクトルを測定された京都大学薬学部赤外分析室 町田勝之輔氏, 浜中郁子氏元素分析を施行された同元素分析センター 穂積啓一郎博士およびその協力者の方々に謝意を表します。

京都大学薬学部

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33報^{*1}) オガタマノキ
Michelia compressa MAXIM. のアルカロイド その 3^{*2} 心材部のアルカロイド

Masao Tomita and Hiroshi Furukawa: Studies on the Alkaloids of
Magnoliaceae Plants. XXXIII. Alkaloids of *Michelia compressa*
MAXIM. (3). Alkaloids of the Heart Wood.

(Faculty of Pharmacy, Kyoto University^{*3})

Basic components in the heart wood of *Michelia compressa* MAXIM. (Japanese name "Ogatama-no-ki") growing in Japan was examined and the presence of ushinsunine (I) and oxoushinsunine (II) was proved by their isolation. Ito^{*2,1)} had earlier isolated from the trunk bark of domestic *Michelia compressa*, the tertiary, phenolic biscoclaurine-type base oxyacanthine, the quaternary, berberine-type bases berberine, palmatine, and jatrorrhizine, and the aporphine-type bases magnoflorine and michepressine. Yang²⁾ had isolated ushinsunine (I) and oxoushinsunine (liriodenine) (II) from the heart wood of Formosan *Michelia compressa* MAXIM. var. *Formosana* KANEHIRA (Japanese name "Taiwan-Ogatama-no-ki").

(Received September 6, 1961)

伊藤^{*2,1)} はさきに本邦産オガタマノキ *Michelia compressa* MAXIM. (Magnoliaceae) の樹皮に含まれているアルカロイドについて検索し, 第3級塩基として biscoclaurine 型フェノール性塩基である oxyacanthine を, また水溶性第4級塩基として berberine 型塩基の berberine, palmatine, jatrorrhizine, ならびに aporphine 型塩基である magnoflorine と michepressine を単離証明した。また楊²⁾ は台湾産の本植物の変種であるタイワンオガタマノキ (烏心石) *Michelia compressa* MAXIM. var. *Formosana* KANEHIRA の心材部より新塩基 ushinsunine および oxoushinsunine の2種を単離し, ushinsunine の構造は (I) で表わされること, また oxoushinsunine は Buchanan, Dickey³⁾ が米国産 *Liriodendron tulipifera* L. の心材部より単離し, Taylor^{*4} が合成によりその構造を確定した liriodenine (II) と同一物であることを明らかにした。しかし本邦産オ

*1 第32報: 本誌 82, 816(1962).

*2 その 2: 本誌 81, 703(1961).

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

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

1) 伊藤: 本誌 80, 705(1960).

2) 楊: 本誌 82, 804(1962).

3) M. A. Buchanan, E. E. Dikey: J. Org. Chem. 25, 1389(1960).

ガタマノキの心材部の含有塩基については未だ明らかにされていなかったもので、このたび著者等はこの心材部に含有されている塩基について検索したので報告する。

すなわちかつて伊藤が研究材料に用いたのと同じ標本¹⁾の本植物の幹より汚黄色を呈する心材部のみを集め、常法によりメタノールエキスとし、ついで実験の部詳述のように処理し、その非フェノール性塩基部のクロロホルム溶液より mp 276~279°(decomp) の黄色針状結晶を得た。本塩基の分析値は $C_{17}H_9O_3N$ に一致し、その IR スペクトル ($CHCl_3$) の同定によりこれが oxoushinsunine (liriodenine) (II) であることを確認した。

つぎに oxoushinsunine (II) の結晶をできるだけ分離除去した母液の溶媒クロロホルムを完全に留去した後、エタノール溶液より mp 122~123° の無色骰子状結晶を得た。本塩基の分析値は $C_{18}H_{17}O_3N$ に一致し、その IR スペクトルを比較の結果、これは楊がタイワンオガタマノキ心材部より単離し、構造を決定した ushinsunine (I) であることを知った。なお楊は ushinsunine の融点を 181~182° と報告しており、今回著者等が得たものとはなはだしく異なっているが、今回得た mp 122~123° の結晶のエタノール溶液に mp 181~182° の ushinsunine の結晶を接種し、cross seading を行なったところ、mp 180~182° の無色骰子状結晶を得たので、今回著者等が得た結晶は楊が得たものとは bimorphisum をなすものと考えられる。

oxoushinsunine および ushinsunine の結晶を分離した母液については微量のため精査し得なかった。また第 3 級フェノール性塩基についても微量のため精査しなかった。

また第 4 級塩基は reineckate として精製後、実験の部詳述のように処理し、picrate として mp 230~234° (decomp) の赤褐色針状結晶を得たが微量のため精査しなかった。

以上のように本邦産オガタマノキの心材部に含有される塩基性成分もタイワンオガタマノキ心材部のそれと全く同一であることを確認した。

実 験 の 部^{*5}

第 3 級塩基 Oxoushinsunine (II) および Ushinsunine (I) の単離証明 1953 年 1 月京都市中京区御所八幡宮境内において採集した本植物心材部 880 g を粉細、MeOH 3 L ずつで 5 回、60° で 8 hr 温浸。浸液は減圧で MeOH を留去、MeOH エキスとする。MeOH エキスは 5% AcOH で温浸、冷時不溶物を汙去、汙液を Et_2O と数回振とうし酸性および中性成分を除去。AcOH 酸性水層は氷冷しながら conc NH_4OH でアルカリ性とし $CHCl_3$ で抽出。 $CHCl_3$ 抽出液は水洗後 5% NaOH と数回振とうし、フェノール性塩基をアルカリ層に転溶。一方非フェノール性塩基を含有する $CHCl_3$ 層は水洗、無水 $MgSO_4$ 乾燥後、溶媒を留去。PPC^{*6} 2 spots. Rf 0.66, 0.55. 放置すると結晶析出。 $CHCl_3$ より再結晶。黄色針状結晶。mp 276~279°(decomp). 収量 370 mg. $C_{17}H_9O_3N$ Anal. Calcd. C 74.18, H 3.30. Found C 74.28, H 3.25. PPC^{*6} Rf 0.69. MbPC^{*7} pH 2.2 においても定着せず over flow する。IR ($CHCl_3$) は oxoushinsunine のそれと全く一致。つぎに oxoushinsunine の結晶を分離した母液の溶媒 $CHCl_3$ を完全に留去、EtOH を加えて放置、結晶析出。99% EtOH より再結晶。無色骰子状結晶。mp 122~123°. 収量 1.03 g. $C_{18}H_{17}O_3N$ Anal. Calcd. C 73.20, H 5.80. Found C 73.01, H 5.95. UV $\lambda_{max}^{95\% EtOH}$ m μ (log ϵ) 244 (4.03), 254.5 (4.01), 300 (3.32). $\lambda_{max}^{95\% EtOH}$ m μ (log ϵ) 274.5 (4.04), 273 (4.25), 320.5 (3.58). $[\alpha]_D^{25}$: -78.0° (c=1.74, $CHCl_3$), $[\alpha]_D^{25}$: -121.8° (c=2.33, MeOH). PPC^{*6} Rf 0.55. MbPC^{*7} pH 3.9 に定着。IR ($CHCl_3$) は ushinsunine のそれと全く一致。今回得た mp 122~123° の結晶の EtOH 溶液に mp 181~182° の ushinsunine の結晶を接種。結晶析出 mp 179~181°. EtOH より再結晶。mp 180~182°. なお oxoushinsunine および ushinsunine の結晶をできるだけ分離した母液は、PPC^{*6} において Rf 0.55 の spot 1 個のみを示すが、pH 3.3 の McIlvaine buffer solution を展開溶媒として PPC を行なうと Rf 0.36, 0.53, 0.69 の 3 spots に分かれる。なお pH 3.3 の McIlvaine buffer solution を展開溶媒とした場合 ushinsunine は Rf 0.53 を示し、また oxoushinsunine は原点より展開されない。これら oxoushinsunine および ushinsunine の結晶を分離した母液については微量のためこれ以上精査しなかった。つぎに NaOH アルカリ性水層に転溶したフェノール性塩基部は NH_4Cl を加えて NH_4OH アルカリ性とし Et_2O 抽出。 Et_2O 抽出液は水洗、無水 $MgSO_4$ で乾燥、溶媒留去。油状物を得る。PPC^{*6} 1 spot Rf 0.71. 微量のため精査せず。

第 4 級塩基 $CHCl_3$ 抽出を行なって第 3 級塩基を除去した NH_4OH アルカリ性水層はただちに AcOH 酸性とし NH_4 reineckate を加え生ずる沈殿を汙取、水洗後充分に風乾。塩基の reineckate 8 g を得る。Me₂CO

*5 融点はすべて未補正。

*6 PPC 溶媒: BuOH·AcOH·H₂O (63:10:27), 東洋汙紙 No. 50, 上昇法 Dragendorff 試薬で呈色。

*7 Multi-buffered paper chromatography. McIlvaine buffer solution を pH 6.0~2.2 まで 0.2 間隔に使用。溶媒: $CHCl_3$. Dragendorff 試薬で呈色。

に溶解, 不溶物除去. 母液をアルミナカラムクロマト (住友アルミナ 3.5×20 cm) で精製. Me₂CO 流下液に Ag₂SO₄ 3.44 g の温飽和水溶液を加え分解. さらに BaCl₂·2H₂O 2.44 g の水溶液を加え chloride とした後, 沈殿を除去. 母液を減圧で濃縮. 約 3 cc になったとき不溶物除去. 残渣を H₂O で充分洗浄, 洗液は母液に合併. 第4級塩基の PPC*⁶ 3 spot. Rf 0.49, 0.58, 0.63. つぎに chloride 水溶液にピクリン酸ナトリウム飽和水溶液を加え析出する沈殿母液. デシケーター中充分に乾燥. picrate 400 mg を得る. Me₂CO 200 cc に加温溶解. 不溶物除去, 溶媒濃縮. 赤褐色針状結晶析出. mp 230~234°(decomp).^{*8} 微量のため精査せず.

本研究にあたり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, および IR スペクトルを測定された浜中郁子氏に深く感謝致します.

京都大学薬学部

*⁸ 微量融点測定器 (柳本製作所) による.

UDC 542.951

中沢浩一, 宮田艶子: フェノール性水酸基の新ベンジル化反応

Koichi Nakazawa and Tsuyako Miyata: A Novel Benzylation
of Phenolic Hydroxyl Group.

(Gifu College of Pharmacy*¹)

Complete benzyl ether of phenol can be obtained easily and in a good yield by boiling for 1 hour a mixture of benzyl chloride, anhydrous potassium carbonate, and dimethylformamide with phenol compounds (including polyhydric phenols and phenol compounds possessing a hydroxyl adjacent to electron-attracting group).

(Received September 6, 1961)

フェノール性水酸基をベンジル化するには一般に塩化ベンジルなどのベンジル化剤をアルカリ剤 (水酸化アルカリ炭酸, アルカリなど) とともに作用させる. このとき溶媒としてアルコール, アセトンなどが用いられる. しかしこの反応は, その完結にかなりの時間を必要とする欠点がある.

ジメチルホルムアミド (DMF) は近年, ある置換反応, 縮合反応などの促進に有効なことが判明したので, 反応溶媒として用いられるようになった.¹⁾

著者等はフェノール化合物のベンジル化反応に溶媒としてこれを応用することを研究し, 簡易なベンジル化反応を発見した.

この新反応は, フェノール化合物に塩化ベンジル, 無水炭酸カリウムおよび DMF を加えて煮沸して行なう. 反応は一般に煮沸1時間位で完結し, 製品は好収率に得られる. 煮沸時間を延長しても収率は向上せず, かえって製品を着色させるに過ぎない.

二, 三の反応例について説明する. ピロガロール (I) のトリベンジルエーテル (II) をつくるため, (I) に塩化ベンジル, 無水炭酸カリウムおよびアセトンを加え, 水素気流中で 30 時間煮沸還流する方法が知られている.²⁾ 収率は明らかでない. 著者等は (I) に塩化ベンジル, 無水炭酸カリウム, および DMF を加え, 空気中で 1 時間軽く煮沸し, つぎに反応物に水を加え, 析出した不溶分をリグロインから再結してトリベンジルエーテル (II) (mp 74°) を容易に得ることができた.

*¹ Kokonoe-cho, Gifu.

1) 原: 有機合成化学協会誌 16, 144(1958); Chem. & Eng. News Aug. 10, 27(1959); *Lbid.* Nov. 14, 81 (1960).

2) W. Baker, R. Nodzu, R. Robinson: J. Chem. Soc. 1929, 77.