$H_{24}O_{12}N_4$ Anal. Calcd.: C, 53.43; H, 4.13; N, 9.58. Found: C, 53.74; H, 4.11; N, 9.71. I, IIともに熱湯, MeOH, EtOH, $CHCl_3$ その他の有機溶媒に可溶.

THB N-oxide の亜鉛末酢酸による還元 THB N-oxide 0.5 g. を Zn 末 2 g., 20% AcOH 10 cc. と 30 min. 煮沸後, Zn 末を除去. 濾液を NH_3 アルカリ性とし, $CHCl_3$ で抽出. 溶媒を留去した残留物に MeOH を加えると結晶化する. $CHCl_3$ +MeOH 混液より再結晶. 無色針状晶. 収量 0.3 g. m.p. 170~171°. $C_{20}H_{21}O_4N$ Anal. Calcd.: C, 70.78; H, 6.24; N, 4.13. Found: C, 70.71; H, 6.30; N, 4.15. 本品は THB (m.p. 172°) と混融して融点降下を示さず, また IR も全く一致.

本研究の元素分析を担当された本学非水溶液化学研究所元素分析室, IR を測定された本学薬学科 IR 測定室の方々に感謝します. また塩酸ベルベリンを恵与された白石薬品株式会社に深謝します.

東北大学医学部薬学科

UDC 547.94:582.678.1

盧 盛徳: 台湾産クス科植物アルカロイド研究 (第3報^{*1}) アオグスモドキ
Machilus Pseudolongifolia HAYATA のアルカロイド

Sheng-Teh Lu: Studies on the Alkaloids of Formosan Lauraceous
Plants. III. Alkaloids of *Machilus Pseudolongifolia* HAYATA.

(Pharmaceutical Institute, Takau Medical College^{*2})

Examinations on the alkaloids of *Machilus pseudolongifolia* HAYATA (Lauraceae) (Japanese name "Aogusumodoki") indicated the presence of two new phenolic base, L-(−)-N-norarmepavine (I) and dl-N-norarmepavine. Besides, a small amount of oxalate crystal, m.p. 188~189°(decomp.) has been obtained as a non-phenolic base.

(Received July 31, 1962)

さきに著者^{*1,1)}は台湾産オホバタブ *Machilus Kusanoi* HAYATA の塩基成分について報告し, 第2級フェノール性 benzyltetrahydroisoquinoline 型に属する L-(−)-N-norarmepavine (I) および dl-cocclaurine (II) を単離証明した.

今回著者はさらに同じく台湾産クス科植物であるアオグスモドキ (仮長葉楠) *Machilus Pseudolongifolia* HAYATA の塩基成分について検索した結果を報告する.

Table I.

	Base	m.p. (°C)	Yield (g.)
Phenolic base	A	157~158	1.9
	B	140~141	4.2
Non-phenolic base	C	oxalate 188~189 (decomp.)	0.05

^{*1} 第2報: 本誌, 83, 19 (1963).

^{*2} Shih-Chuan 1 Road, Kaohsiung, Formosa.

1) 富田, 楊, 盧: 本誌, 83, 15 (1963).

1961 年 7 月台中県大雪山林場(船型山, 海拔 2100 m.) において採集した本植物の根材部 10.75 kg. を実験の部記載の方法にしたがって処理し Table I に示す 3 種の塩基を結晶として単離した。

塩基 A は m.p. 157~158° の無色短柱状結晶で, $[\alpha]_D -29.8^\circ$ (CHCl_3) を示し, Gaebel ならびに Labat の methylenedioxy 基呈色反応はともに陰性. Liebermann ニトロソ反応は陽性でその組成は $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ に一致する. また本塩基より誘導した N-メチル化体は $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}$, m.p. 144~145° の無色板状結晶, $[\alpha]_D +96.16^\circ$ (CHCl_3) を示す. 以上の諸性状は先にオホバタブ¹⁾ より単離された L-(+)-N-norarmepavine (I) およびその N-メチル化体である L-(+)-armepavine に類似し, これ等をそれぞれ IR (CHCl_3) で比較の結果よく一致し, 塩基 A は L-(+)-N-norarmepavine (I) であることを確認した。

また塩基 B は m.p. 140~141° の無色針状結晶として得られ, $[\alpha]_D \pm 0^\circ$ (CHCl_3) を示す. その組成は $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ に一致し, methoxyl 基 2 個を検出する. 本塩基の IR (CHCl_3) は上記 L-(+)-N-norarmepavine と全く同一である. 一方塩基 B を常法によりギ酸・ホルマリンにより N-メチル化して得られる N-メチル化体は m.p. 167~168° の無色プリズム状結晶. $[\alpha]_D \pm 0^\circ$ (CHCl_3) で, 組成は $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}$ に一致. この N-メチル化体を富田, 渡辺, 古川²⁾ がハス *Nelumbo nucifera* GAERTN. (Nymphaeaceae) の葉より初めて単離した dl-armepavine と混融ならびに IR (CHCl_3) を比較し全く同一物質であることを確認した. したがって塩基 B は dl-N-norarmepavine にほかならないことを確定した。

一方非フェノール性塩基に相当する部分よりシュウ酸塩(塩基 C)として m.p. 188~189°(decomp.) の無色細針状結晶を得たが微量のためさらに精査できなかった。

これまで天然に N-norarmepavine (I) の L-(+)-体はオホバタブ *Machilus Kusanoi* HAYATA¹⁾ (Lauraceae) に, D-(+)-体はカチラチライノキ *Magnolia Kachirachirai* DANDY³⁾ (Magnoliaceae) に見出された塩基であるが, 今回アオグスモドキより L-(+)-体とともに dl-体が同時に単離証明されたことは, 同系列の dl-coclaurine, dl-armepavine 等がすでに植物体より単離されている事実とともに興味深いことである. また天然より dl-N-norarmepavine が単離されたのは今回が初めてである。

なお本植物の水溶性第 4 級塩基については検索中である。

実験の部^{*3}

塩基の抽出および分離 アオグスモドキの根材を細切し, この 10.75 kg. を EtOH で毎回 7 hr. 7 回温浸. 減圧濃縮して EtOH エキス 470 g. を得. つぎに 3% AcOH 15 L. で数回に分けて抽出. 抽出液を減圧濃縮して約 2.5 L. とする. 一旦戸過した後, 母液を NH_4OH アルカリ性として析出する塩基を Et_2O で抽出. Et_2O 液を 2% NaOH で振り, フェノール性塩基と非フェノール性塩基とに分別. フェノール性塩基を含む NaOH 溶液は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を加え, 析出する塩基を Et_2O で抽出. 水洗, 無水 K_2CO_3 で乾燥後, 溶媒を留去, 褐色ビスコース状残渣 13 g. を得. この残渣の Me_2CO 溶液にシュウ酸の Me_2CO 飽和液を加え生成する白色結晶性沈殿を回収. Me_2CO で洗浄, 風乾. つぎにこれを水に懸濁し NH_4OH アルカリ性で Et_2O 抽出 4 回. 無水 K_2CO_3 で乾燥後 Et_2O を留去. 結晶析出. これを MeOH で 2 回, Me_2CO で 2 回再結晶. m.p. 157~158° の無色短柱状結晶(塩基 A) 1.3 g. を得. 塩基 A を分取した母液の残渣は MeOH ついで Me_2CO で再結晶. m.p. 140~141° の無色針状結晶(塩基 B) 4.2 g. を得.

非フェノール性塩基を含む Et_2O 溶液はさらに 2% HCl で振る. この HCl 水溶液を 2% NaOH アルカリ性とし析出する塩基を Et_2O で抽出. 抽出液を Na_2SO_4 で乾燥後, Et_2O を留去. 赤褐色ビスコース状残渣を得. Me_2CO に溶解, これにシュウ酸の Me_2CO 飽和溶液を加え, ここに析出する沈殿を回収. MeOH より再結晶. m.p. 188~189° の無色細針状結晶 0.05 g. を得. この oxalate を常法にしたがい遊離塩基として結晶化を試みたが成功せず淡褐色ビスコース状(塩基 C)である。

一方 NH_4OH アルカリ性で Et_2O 抽出した残りのアルカリ性水性母液はさらに CHCl_3 で抽出. CHCl_3 抽出液を Et_2O の場合同様, フェノール性塩基と非フェノール性塩基に分別. フェノール性塩基部より m.p. 156~158° の微着色の短柱状結晶 0.6 g. を得. これは塩基 A (m.p. 157~158°) と混融して融点降下せず. なお非フェノール性塩基部は極微量で追究せず。

塩基 A. (L-(+)-N-Norarmepavine) MeOH あるいは Me_2CO より再結晶. m.p. 157~158° の無色短柱状結晶. $[\alpha]_D -29.80^\circ$ ($c=2.05$, CHCl_3). Gaebel ならびに Labat 反応はともに陰性. Liebermann ニトロソ

*3 融点はすべて未補正。

2) 富田, 渡辺, 古川: 本誌, 81, 1644 (1961).

3) 楊, 盧: 本誌, 83, 22 (1963).

反応陽性. 本品 L-(+)-N-norarmepavine (m.p. 157~158°) と混融して融点降下せず, また両者の IR (CHCl₃) も全く一致. C₁₈H₂₁O₃N Anal. Calcd.: C, 72.21; H, 7.07; N, 4.68. Found: C, 72.47; H, 7.32; N, 4.56. N-メチル化体: 常法によりギ酸・ホルマリンでメチル化. 無色板状結晶, m.p. 144~145°. $[\alpha]_D^{25} +96.16^\circ$ (c=1.094, CHCl₃). C₁₉H₂₃O₃N Anal. Calcd.: C, 72.82; H, 7.40. Found: C, 72.97; H, 7.40. 本物質の IR (CHCl₃) は L-(+)-armepavine のそれと全く一致.

塩基 B. (dl-N-Norarmepavine) 無色針状結晶 (Me₂CO). m.p. 140~141°. $[\alpha]_D^{25} \pm 0^\circ$ (c=2.07, CHCl₃). C₁₈H₂₁O₃N Anal. Calcd.: C, 72.21; H, 7.07; N, 4.68; (OCH₃)₂, 20.73. Found: C, 72.17; H, 7.08; N, 4.47; (OCH₃)₂, 20.69. Gaebel ならびに Labat 反応ともに陰性, Liebermann ニトロソ反応陽性. IR (CHCl₃) は L-(+)-N-norarmepavine と比較の結果全く一致. N-メチル化体: 常法によりギ酸・ホルマリンで反応処理. EtOH より再結晶. 無色菱状結晶. m.p. 167~168°. $[\alpha]_D^{25} \pm 0^\circ$ (c=1.075, CHCl₃). C₁₉H₂₃O₃N Anal. Calcd.: C, 72.82; H, 7.40; N, 4.47. Found: C, 72.72; H, 7.48; N, 4.54. 本品を dl-armepavine の標品と混融して融点降下せず, また IR (CHCl₃) を比較の結果全く一致.

塩基 C. 遊離塩基は褐色ビスコース状. シュウ酸塩は無色針状結晶. m.p. 188~189°(decomp.). 検体少量のためさらに精査せず.

本研究に際し終始御懇篤な御指導を賜った京都大学薬学部 富田真雄教授に衷心より感謝の意を表します. また元素分析を施行された京都大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に感謝いたします.

台湾高雄医学院薬学系

UDC 547.94:582.677

楊 藏雄, 蕭 振亜: モクレン科植物アルカロイド研究 (第36報^{*1}) キンコウボク
Michelia Champaca LINN. のアルカロイド

**Tsang-Hsiung Yang and Chen-Ya Hsiao: Studies on the Alkaloids
of Magnoliaceous Plants. XXXVI. Alkaloids
of *Michelia Champaca* LINN.**

(Pharmaceutical Institute, Takau Medical College^{*2})

An investigation of basic component from *Michelia Champaca* LINN (Japanese name "Kin-Koboku") gave ushinsunine (I) and oxoushinsunine (liriodenine) (II) as a tertiary non-phenolic base, as well as magnoflorine (III) and unknown base, m.p. 260°(decomp.) as a water-soluble quaternary base, which were isolated to picrate, respectively. Both ushinsunine (I) and oxoushinsunine (II) were found to distribute popularly, especially in *Michelia* genus.

(Received July 31, 1962)

キンコウボク (金玉蘭) *Michelia Champaca* LINN. は台湾南部に少数観賞用として移植されているが原産は印度の常緑喬木である. 花は橙黄色を呈し, 香気強く, 形態がギンコウボク (白玉蘭) *Michelia alba* DC. に類似し, キン, ギンの冠称は外観上両植物間の花および真皮部の色のちがいを現わしている.

さきに著者等の一人楊¹⁾はギンコウボクより ushinsunine (I), michelalbine, oxoushinsunine (liriodenine) (II), salicifoline および微量塩基 m.p. 192~194° (第4級塩基 picrate) を単離し, このうち michelalbine は N-norushinsunine であることを明らかにした.

今回著者等はひきつづき同科植物キンコウボク *Michelia Champaca* LINN. の塩基成分を検索した結果若干の知見を得たので報告する. すなわち 1961 年7月屏東県旗尾糖廠で採集したキンコウボク樹皮部のエタノールエ

^{*1} 本研究は富田真雄: モクレン科植物アルカロイド研究 (Masao Tomita: Studies on the Alkaloids of Magnoliaceous Plants) の一部である. 第35報: 本誌, 83, 22 (1963).

^{*2} Shih-Chuan 1 Road, Kaohsiung, Formosa.

1) 楊: 本誌, 82, 811 (1962).