〔薬 学 雑 誌〕
YAKUGAKU ZASSHI
84 (11) 1141 ~ 1142(1964)

UDC 547.94 : 582.671

国友順一, 山本知恵子, 大槻多嘉子: ハス *Nelumbo nucifera* GAERTN. の
アルカロイド研究(第6報^{*1}) “原始蓮”のアルカロイド

Jun-ichi Kunitomo, Chieko Yamamoto, and Takako Ôtsuki: Studies on
the Alkaloids of *Nelumbo nucifera* GAERTN. VI.
Alkaloids of “Gen-shi-hasu.”

(Faculty of Pharmaceutical Sciences, Mukogawa Women's University^{*2})

Alkaloids contained in the so-called primitive lotus were examined and components similar to domestic lotus (*Nelumbo nucifera* GAERTN.), roemerine (I), nuciferine (II), nornuciferine (III), and *dl*-armepavine (IV), were isolated in crystalline form and identified (cf. Table I).

(Received June 4, 1964)

すでに富田等^{1a)} は本邦産ハス *Nelumbo nucifera* GAERTN. のアルカロイドを検索した結果, 第三級フェノール性塩基として roemerine (I), nuciferine (II) を, さらに第三級フェノール性塩基として nornuciferine (III) ならびに *dl*-armepavine (IV) を単離証明した. さらにハスの変種である妙蓮 *N. nucifera* var. *prolifera*

TABLE I.

	<i>Nelumbo nucifera</i> GAERTN.	<i>N. nucifera</i> GAERTN. (Oga-hasu)	<i>N. nucifera</i> GAERTN. (Genshi-hasu)	<i>N. nucifera</i> var. <i>prolifera</i> MIYOSHI
Nonphenolic base				
roemerine (I)	+	+	+	+
nuciferine (II)	+	±	+	+
Phenolic base				
nornuciferine (III)	+	+	+	+
<i>dl</i> -armepavine (IV)	+	+	+	—

I: R₁ = R₂ = -CH₂-
II: R₁ = R₂ = CH₃
III: R₁ = H, R₂ = CH₃

Miyoshi^{1b)} ならびに大賀ハス^{*1} についても同様アルカロイドを検索したところ Table I に示すような塩基を単離確認している.

今回著者等はいまを去る約 1500 年以前より大阪府枚岡市においてその存在が明らかにされているいわゆる“原始蓮”^{*3} の含有アルカロイドについて, 現在までに研究の対象となったハスならびにその変種との間にいかなる相異があるかを比較検討を行った.

1963年11月上旬大阪府枚岡市で採集した“原始

^{*1} 本研究は富田真雄: ハスのアルカロイド研究 (M. Tomita: Studies on the Alkaloids of *Nelumbo nucifera* GAERTN.) の一部である. 第5報: 本誌, 82, 1458 (1962).

^{*2} Edagawa-cho, Nishinomiya-city, Hyogo-Prefecture.

^{*3} 本植物の学名は通常ハスと同様に *Nelumbo nucifera* GAERTN. とされている.

1) a) 富田, 渡辺, 富田, 古川: 本誌, 81, 469 (1961); 富田, 渡辺, 古川: 本誌, 81, 942, 1644 (1961).

b) 富田, 渡辺, 古川: 本誌, 81, 1202 (1961).

2) M. P. Cava, K. Nomura, R. H. Schlessinger, K. T. Buck, B. Douglas, R. F. Raffauf, J. A. Weisbach: Chem. & Ind. (London), 1964, 282.

蓮”の葉部を実験の部に詳述したごとく分別処理を行なった結果、さきに報告されたハスならびにその変種とまったく同一の第三級塩基を単離した。すなわち、非フェノール性塩基としては roemerine (I), nuciferine (II) を、フェノール性塩基としては nornuciferine (III) ならびに *dl*-armepavine (IV) を単離証明し、第四級塩基は存在しなかった。

以上の結果、“原始蓮”に含有されるアルカロイドは日本産の通常のハスならびにその変種と変わらないことが明らかとなった。

実 験 の 部^{*4}

“原始蓮”塩基の分別単離ならびに確認 原始蓮の乾燥した葉部 1.05 kg. を MeOH で 5 回抽出、抽出液は減圧濃縮し、エキスを得。これを 5% AcOH で抽出し、酸性、中性部分と推定される残渣を回収後、母液を Et₂O で 2 回抽出し、酸性、中性部分を除去する。5% AcOH 溶液は 10% NH₄OH 水溶液でアルカリ性とし、ここに析出する第三級塩基部を Et₂O で 3 回抽出、水層は Meyer 試薬陰性（第四級水溶性塩基存在せず）。抽出 Et₂O 層は一度水洗後、anhyd. MgSO₄ で乾燥、溶媒を留去すると黄色油状物質が残る。収量約 5 g. (第三級総塩基性部)。これを 2% H₂SO₄ で抽出、抽出液は母液後、Et₂O で洗浄、10% NaOH でアルカリ性とし、Et₂O で数回抽出。Et₂O 層は水洗後、anhyd. MgSO₄ で乾燥、溶媒を留去するに赤褐色油状物質が残る（第三級非フェノール性塩基部）。一方、非フェノール性塩基部を除去した 10% NaOH 液は NH₄Cl を加えて、アンモニウムアルカリ性に変じ、Et₂O で数回抽出。抽出 Et₂O 層は水洗後、anhyd. MgSO₄ で乾燥、溶媒を留去すると淡黄色無晶形物質が残る（第三級フェノール性塩基部）。

第三級非フェノール性塩基部は少量の EtOH に溶かし、conc. HCl 数滴を加えるに直ちに沈殿析出。MeOH より再結晶。無色鱗片状晶。m.p. 271~272°(decomp). 収量 1.3 g. C₁₈H₁₇O₂N·HCl Anal. Calcd.: C, 68.46; H, 5.75. Found: C, 68.67; H, 6.03. これを常法にしたがい遊離塩基とし、Et₂O より再結晶。無色柱状晶。m.p. 98.5~99.5°. $[\alpha]_D -66.7^\circ$ (EtOH, c=0.33, l=1). C₁₈H₁₇O₂N Anal. Calcd.: C, 77.39; H, 6.13. Found: C, 77.28; H, 6.14. これらの性状は roemerine (I) の性状（文献¹⁾ HCl 塩, m.p. 271~272°(decomp). 遊離塩基, m.p. 100~101°, $[\alpha]_D -72.5^\circ$ (EtOH)) によく一致し、両者の IR (in CHCl₃) も完全に一致同定。さらに roemerine を塩酸塩として分別した母液は常法にしたがい遊離塩基として放置するに結晶化。EtOH より再結晶。無色柱状晶。m.p. 162~163°. 収量 0.05 g. $[\alpha]_D -203.2^\circ$ (EtOH, c=0.35, l=1). C₁₉H₂₁O₂N Anal. Calcd.: C, 77.26; H, 7.17. Found: C, 77.30; H, 7.20. これらの性状は nuciferine (II) (文献¹⁾ m.p. 162.5~163.5°, $[\alpha]_D -215^\circ$ (EtOH)) によく一致し、両者の IR (in CHCl₃) を比較の結果同定確認した。

一方第三級フェノール性塩基部は熱時 EtOH に溶解後、放置するに結晶析出。同一溶媒より再結晶。無色微子状晶。m.p. 195~196°. 収量 1.8 g. $[\alpha]_D -252.4^\circ$ (CHCl₃, l=1, c=0.313). C₁₈H₁₉O₂N Anal. Calcd.: C, 76.84; H, 6.81. Found: C, 77.11; H, 6.77. これを nornuciferine (III) (文献¹⁾ m.p. 195~196°, $[\alpha]_D -262^\circ$ (CHCl₃) と IR (in CHCl₃) を比較し同一物質なることを確認した。nornuciferine を単離した母液にシュウ酸飽和 EtOH を加え放置するに結晶析出。EtOH より再結晶。無色針状晶。m.p. 206~207°(decomp). 収量 0.5 g. $[\alpha]_D \pm 0^\circ$ (EtOH, l=1, c=0.62). C₁₉H₂₃O₃N·C₂H₃O₄ Anal. Calcd.: C, 62.52; H, 6.25. Found: C, 62.82; H, 6.27. これらの性状は armepavine oxalate (IV) (文献¹⁾ m.p. 210~211°, $[\alpha]_D \pm 0^\circ$ (EtOH)) によく一致し、両者の IR (Nujol) を比較の結果同定確認。

終わりに臨み終始御懇篤なる御指導を頂いた京都大学薬学部 富田真雄教授、本学 池田鉄太郎薬学部長に、また御援助を頂いた公江喜市郎学長に深謝するとともに、原料“原始蓮”を分与された枚岡市善根寺町 稲田清吉氏、元素分析を担当された本学 坂本敦子氏に感謝します。

武庫川女子大学薬学部

*4 融点はすべて未補正。