Base B (得量 1.2 g.) を得た。

Base A (*dl*-N-norarmepavine) (III) 無色針状晶 (Me_2CO). m.p. 142~143°, $[\alpha]_D^{25} \pm 0^\circ$ ($c=0.988$, CHCl_3), $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ Anal. Calcd.: C, 72.21; H, 7.07; N, 4.68; $(\text{OCH}_3)_2$, 20.73. Found: C, 72.30; H, 7.20; N, 4.40; $(\text{OCH}_3)_2$, 20.84, UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 282.5 m μ ($\log \epsilon$ 3.78), $\lambda_{\text{min}}^{\text{EtOH}}$ 253 m μ ($\log \epsilon$ 2.89). タブノキ根部から得た *dl*-N-norarmepavine (III) と混融, IR (Nujol) 比較の上同定確認. oxalate: 無色針状晶 (Me_2CO). m.p. 210°, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ Anal. Calcd.: C, 61.69; H, 5.95; N, 3.60. Found: C, 61.47; H, 6.20; N, 3.81. N-メチル化体: 常法によりギ酸-ホルマリンで N-メチル化. m.p. 167°, 無色針状晶 (Me_2CO). $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}$ Anal. Calcd.: C, 72.82; H, 7.40; N, 4.47. Found: C, 73.12; H, 7.52; N, 4.70. 混融, IR (KBr) 比較の結果, *dl*-armepavine (IV) に一致。

Base B (reticuline) (VI) 遊離塩基はいろいろ試みるも結晶化せず. IR (CHCl_3) は L-(+)-reticuline (VI) のそれに全く一致. perchlorate: 無色砂状晶 (EtOH), m.p. 203~204°, $[\alpha]_D^{18} + 85.0^\circ$ ($c=1.00$, EtOH). $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Anal. Calcd.: C, 51.05; H, 5.86; N, 3.14. Found: C, 51.31; H, 6.10; N, 3.41. UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 285 m μ ($\log \epsilon$ 3.83), $\lambda_{\text{min}}^{\text{EtOH}}$ 256 m μ ($\log \epsilon$ 2.79). oxalate: 無色針状晶 ($\text{Me}_2\text{CO} \cdot \text{Et}_2\text{O}$). m.p. 157~158°, $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Anal. Calcd.: C, 57.66; H, 6.22; N, 3.20; $(\text{OCH}_3)_2$, 14.19. Found: C, 57.43; H, 6.27; N, 3.40; $(\text{OCH}_3)_2$, 15.15. O,O-dimethyl 体 (*d*-laudanoline) (VII): 常法により CH_3N_2 で O-メチル化. 無色針状晶 (EtOH). m.p. 88~89°, $[\alpha]_D^{17} + 117.3^\circ$ ($c=0.52$, EtOH). $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}$ Anal. Calcd.: C, 70.56; H, 7.61; N, 3.92. Found: C, 70.81; H, 7.82; N, 4.04. *dl*-laudanoline (VII) と IR (CHCl_3) 比較の結果, 完全に一致. O,O-diethyl 体の KMnO_4 酸化: Base B を常法により $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2$ で O-エチル化, 得られた O,O-diethyl 体は結晶せず. 無晶形のままその 160 mg. を dil. H_2SO_4 に溶解し, 5% NaOH で微にアルカリ性として氷冷下 1% KMnO_4 溶液 13 ml. を滴下. 反応終了後生成した MnO_2 は SO_2 を通じて溶解し, 反応液は Et_2O で抽出. Et_2O 抽出液は dil. NH_4OH で洗浄後, Et_2O 留去. 残渣は Et_2O で再結晶. ついで 120°, 0.05 mm. Hg で昇華を行ない, Sublimate は Al_2O_3 クロマトで処理して Et_2O から再結晶. 無色結晶. m.p. 120°. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$ Anal. Calcd.: C, 66.36; H, 7.28. Found: C, 66.35; H, 7.49.

本研究に際しご援助を賜った京都薬科大学 藤井勝也学長, 嶋田玄彌教授, 沢田徳之助教授に深謝します. また植物原料を採集送付された久留米市稲生彌平氏, L-(+)-N-norarmepavine の標品をご分与された中華民国台北医学院薬学系 楊 蔵雄教授, 旋光度の一部を測定された日本新薬研究所 小泉淳二博士, L-(+)-reticuline, その他の IR スペクトル資料を提供された武庫川女子大学薬学部 国友順一博士, 元素分析を施行された京都大学元素分析センターの方々, およびタブノキ根部の抽出を担当し分離に協力された京都薬科大学学生 北村美代子, 栃本文男, 西島功二, 政次忠彦の諸氏に感謝します。

京都大学薬学部, 京都薬科大学

〔薬学雑誌〕
84 (4) 365 ~ 367

UDC 547.94 : 582.678.1

富田真雄,*¹ 小塚睦夫*²: クスノキ *Cinnamomum Camphora*
(LINN.) SIEB. のアルカロイド

Masao Tomita and Mutsuo Kozuka: On the Alkaloids of
Cinnamomum Camphora (LINN.) SIEB.

(Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University*¹ and Kyoto College of Pharmacy*²)

Lauroilsine (III) and reticuline (II) were isolated and identified from the root of domestic Lauraceae plant, *Cinnamomum camphora* (LINN.) SIEB. (Japanese name “Kusunoki”).

(Received October 28, 1963)

著者等は前報¹⁾ で日本産クスノキ科植物タブノキ *Machilus Thunbergii* SIEB. et Zucc. の根部から L-(+)-N-norarmepavine (I) および *dl*-N-norarmepavine (I) を, またタイ国産タブ粉として市販されるものから *dl*-

*¹ Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ke, Kyoto.

*² Yamashina-misasagi, Higashiyama-ku, Kyoto.

1) 富田, 小塚: 本誌, 84, 362 (1964).

N-norarmepavine (I) および reticuline (II) を単離証明した。今回著者等は日本産クスノキ科植物クスノキ *Cinnamomum Camphora* (LINN.) SIEB. の根部に含有されるアルカロイドについて研究を行ない若干の知見を得たので報告する。

クスノキはわが国では関東以西の暖地に分布し樟脳製造原料に用いる。その成分については精油に関する研究が多く見られるがアルカロイドに関する研究は全く行なわれていない。

著者等は 1963 年 6 月京都市南区で採集したクスノキ根部を実験の部に述べたように分離精製を行なった結果、二種のフェノール性塩基を得た。すなわちフェノール性塩基部分よりまず picrolonate として結晶する一塩基を得た。本 picrolonate は m.p. 239°(decomp.) を示し、分析値は $C_{18}H_{19}O_4N \cdot C_{10}H_8O_5N_4$ に一致する。本物質の遊離塩基は種々結晶化を試みたが結晶せず、無晶形のままで $[\alpha]_D^{25} + 111.1^\circ$ (EtOH) を示し、また Feigl 反応は陽性であり、UV スペクトルは $\lambda_{\max}^{EtOH}$ 282, 303 m μ であることから本塩基は aporphine 型塩基と推定される。また本塩基の picrate は m.p. 210°(decomp.) を示す。以上の性質から本塩基はかつて中里等²⁾ により日本産クスノキ科植物シロダモ *Neolitsea sericea* (BLUME) KOIDZ. の葉部から、また小塚³⁾ により同科植物ハマビワ *Litsea japonica* (THUNB.) JUSS. からそれぞれ単離された laurilitsine (III) とほとんど同一の性質を示す。ここにおいて laurilitsine picrolonate および laurilitsine picrate の標品と混融、IR スペクトル (Nujol) 比較の結果同一物であることを確認した。

ついで laurilitsine picrolonate を分別回収した母液を処理して得られる遊離塩基は種々試みるも結晶化しないが、過塩素酸塩は結晶する。本 perchlorate は m.p. 204~205°, $[\alpha]_D^{25} + 82.1^\circ$ (EtOH) を示し、分析値は $C_{19}H_{24}O_4N \cdot ClO_4 \cdot H_2O$ に相当する。また Feigl 反応陰性、UV スペクトルは $\lambda_{\max}^{EtOH}$ 285 m μ (log ϵ 3.82), $\lambda_{\max}^{EtOH}$ 255 m μ (log ϵ 3.01) を示し benzyltetrahydroisoquinoline 型塩基と推定される。以上の性質から本 perchlorate はかつて Govindachari 等⁴⁾ によって Anonaceae 植物 *Anona reticulata* LINN. より、また最近著者等¹⁾ により市販“タイ国産タブ粉”より得られた reticuline (II) に類似することから前記タブ粉より得た reticuline perchlorate と混融、IR スペクトル (Nujol) を比較の結果同一物であることを確認した。なお非フェノール性塩基部分は薄層クロマトグラフィーにより塩基の存在が予想されるが微量のため精査できなかった。また水溶性第四級塩基性成分は得られなかった。

以上の実験より日本産クスノキの根部には aporphine 型第二級塩基 laurilitsine (III) および benzyltetrahydroisoquinoline 型第三級塩基 reticuline (II) が存在することを証明した。

実 験 の 部^{*3}

クスノキ根部よりアルカロイドの抽出および単離 未乾燥根部約 40 kg. を EtOH 温浸抽出して得た EtOH エキスを 3% AcOH で抽出。ついで抽出液は Et₂O で抽出して酸性および中性物質を除去。AcOH 酸性液は NH₄OH アルカリ性として Et₂O で抽出し、Et₂O 抽出液は 5% NaOH とふりまぜてフェノール性塩基部をこれに転溶。NaOH 水層は NH₄Cl を加えて NH₄OH アルカリ性として Et₂O 抽出。さらに 1 回、アルカリに転溶して精製し、フェノール性塩基部分 890 mg. を得た。これを少量の CHCl₃ に溶解しピクロン酸 CHCl₃ 飽和溶液を加え、ここに生成する picrolonate を回収。得量 380 mg. これを MeOH より再結晶。黄色針状晶。m.p. 239°(decomp.). $C_{18}H_{19}O_4N \cdot C_{10}H_8O_5N_4$ Anal. Calcd.: C, 58.23; H, 4.71; N, 12.13. Found: C, 58.50;

*3 融点はすべて未補正。微量融点測定器 (柳本製作所) により測定。

2) 中里, 塾村: 本誌, **79**, 1267 (1959).

3) 小塚: 本誌, **82**, 1567 (1962).

4) K. W. Gopinath, T. R. Govindachari, B. R. Pai, N. Viswanathan: Chem. Ber., **92**, 776 (1959).

H, 5.01; N, 12.30. 本物質は laurilitsine (III) picrolonate の標品と混融, 融点降下せず. また IR (Nujol) も完全に一致. picrolonate を常法により遊離塩基に導き, 結晶化を試みたが結晶せず. 本物質は空气中で光線によりすみやかに着色する. $[\alpha]_D^{25} + 111.1^\circ$ ($c=0.63$, EtOH). また本塩基の picrate は MeOH より再結晶. 橙黄色鱗片状結晶. m.p. 210° (decomp.). laurilitsine (III) picrate の標品と混融, IR (Nujol) 比較の結果同定確認.

上記 laurilitsine (III) picrolonate を汙取分別した CHCl_3 母液から常法により遊離塩基を得た. 本塩基は種々試みたが結晶せず. これを少量の EtOH に溶解し, 60% HClO_4 を加えさらにベンゼンを加えて加熱し水を除いて放置すると結晶析出. 得量 330 mg. EtOH より再結晶. 白色砂状晶. m.p. $204\sim 205^\circ$, $[\alpha]_D^{25} + 82.1^\circ$ ($c=1.84$, EtOH). $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}\cdot\text{ClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ Anal. Calcd.: C, 51.05; H, 5.86; N, 3.14. Found: C, 51.26; H, 5.92; N, 3.10. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$: 285 $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon$ 3.83), $\lambda_{\text{min}}^{\text{EtOH}}$: 255 $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon$ 3.01). 前報¹⁾の市販“タイ国産タブ粉”より得た reticuline (II) perchlorate と混融しても融点降下せず. また IR (Nujol) も完全に一致.

本研究に際しご援助を賜った京都薬科大学 藤井勝也学長, 嶋田玄彌教授, 澤田徳之助助教授に深謝します. また元素分析を担当された京都大学元素分析センターの方々に感謝致します.

京都大学薬学部, 京都薬科大学

〔薬学雑誌〕
YAKUGAKU ZASSHI
84 (4) 367 ~ 371

UDC 547.918 : 582.73

近藤嘉和, 竹本常松: 地榆の成分研究(第1報) Sanguisorbigenin について

Yoshikazu Kondo and Tunematu Takemoto: Studies on the
Constituents of Diyu. I. On Sanguisorbigenin.

(Institute of Pharmacy, Tohoku University School of Medicine*¹)

Examinations were made on the structure of sanguisorbigenin, the genin of sanguisorbin, a saponin contained in *Sanguisorba officinalis* L. The formula (I) derived from this examination was found to be identical with that of tomentosolic acid, whose structure had been determined as 19-dehydro-20-*epi*-ursolic acid (XVII), obtained from *Vangueria tomentosa*.

(Received November 27, 1963).

地榆はワレモコウ (*Sanguisorba officinalis* L.)*² の根茎を乾燥したものである. これより得られるサポニン sanguisorbin のゲニン体 sanguisorbigenin についてはすでに古くから研究^{2~5)}されているが, まだその構造の決定をみていない.

sanguisorbigenin (I), m.p. $269\sim 270^\circ$, $[\alpha]_D^{25} + 15.2 \pm 2^\circ$, $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_3$ は monomethyl ester (II), m.p. $198\sim 200^\circ$, $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_3$; monoacetate (III), m.p. 315° (decomp.), $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_4$; methyl ester acetate (IV), m.p. $240\sim 241^\circ$, $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}_4$ を与えることから, 3個の酸素原子のうち2個は carboxyl 基の酸素, 1個は水酸基の酸素として存在することがわかった. I は Liebermann-Burchard 反応 (L.B. 反応) 紫色~紅色を呈し, またすでに藤井ら⁴⁾が I のゼレン脱水素反応により sapotaline (1,2,7-trimethylnaphthalene) を得ていることから, I は triterpenoid であると思われる. ただし I~IV はいずれも IR スペクトルで endomethylene に基づく吸収をもたないから lupeol type のものではない.

I はジアゾメタンにより容易に II となるが, ジメチル硫酸では多量の原料を回収することより oleanolic

*¹ Kita-4-bancho, Sendai.

*² ワレモコウの学名についてはまだ完全に確定されたわけではないので, ここでは文献 1 にしたがった.

1) 大井: “日本植物誌” 第3版, 648 (1959), 至文堂.

2) 藤井, 島田: 本誌, 53, 634 (1933).

3) 小竹, 阿部: 理研報, 12, 694 (1933).

4) 藤井, 島田: 本誌, 54, 735 (1934).

5) 松川: 本誌, 54, 965 (1934).