た型で MO と結合しており, この領域の結合では β -c の負の荷電が MO の結合に影響をおよぼしにくい状態にあることを示しているものと考えられる。これは α -c, β -c の構造上の相違に起因するものであろう。

以上のことから MO と α -c, β -c の結合はタンパク質の負の荷電によって大きく影響を受け, α -c ではそれとくに顕著にみられることが明らかになった。

実 験 の 部

1. 実験試料 a. メチルオレンジ 市販メチルオレンジ (試薬特級) を水で再結晶を 2 回行ない, BuOH-EtOH-5% NH₄OH (6:2:3) の溶媒でペーパークロマトグラフィーを行ない単一であることを確認した後, チタン分析法で定量し純度 99.07% のものを得た。これを試料として用いた。

b. タンパク質 ① 水晶体タンパク質: 屠殺直後の 3~4 才前後のウシ眼球から水晶体を摘出した後, 皮質部分から水溶性タンパク質を抽出し, これを前に報告した方法⁹⁾ にしたがって α -crystallin, β -crystallin を得, これを使用した。タンパク質の定量は Lowry 等¹⁴⁾ の方法によって調製した銅-Folin 試薬を用いて定量した。

② ウシ血清アルブミン: 結晶ウシ血清アルブミン (BSA-crystalline, N.B.C.) を用いた。水分含量は 100° で 60 min. 後恒量に達するまで乾燥, 減量を測定して濃度を決定した。

2. 透析平衡 10^{-4} ~ $10^{-5}M$ 濃度の MO (0.1M リン酸緩衝液) を 6~9 本の試験管に 10 ml. とり, タンパク質溶液 (0.1M リン酸緩衝液) を 9 ml. 入れた Visking セロチューブに浸し, 6° で 3~4 日放置して平衡にした後, 外液の MO を定量した。なお別にタンパク質溶液のかわりに 0.1M リン酸緩衝液を 9 ml. 入れたセロチューブを同様に別の MO 溶液中に浸して対照実験を行ない両者の差を結合量とした。MO の定量は Shimadzu Spectrophotometer Type QR-50 を使用し, 460 m μ で比色定量を行なった。

京都大学薬学部

14) O.H. Lowry, *et al.*: J. Biol. Chem., 193, 265 (1951).

薬 学 雑 誌
YAKUGAKU ZASSHI
86 (6) 451 ~ 456 (1966)

UDC 543.544.42 : 547.551

75. 橋本嘉幸,*¹ 鮫島啓二郎*²: *p*-アミノアゾベンゼン
誘導体の薄層クロマトグラフィー

Yoshiyuki Hashimoto and Keiji Samejima: Thin-layer Chromatography of *p*-Aminoazobenzene Derivatives.

(The Tokyo Biochemical Research Institute*¹ and Faculty of Pharmaceutical Sciences, University of Tokyo*²)

Thin-layer chromatography of 83 *p*-aminoazobenzene derivatives, which include carcinogenic azo dyes and their metabolites, was carried out on Silica Gel H plates. Simple method to determine the structure of a dye was devised; an azo dye was reduced with sodium hydrosulfite to aniline derivatives which were identified with the authentic samples on the thin-layer plates. R_f values of 46 aniline derivatives related to the azo dyes are also listed.

(Received August 9, 1965)

発癌性化学物質のうちアミノアゾベンゼン系色素はシロネズミおよびハツカネズミの実験的肝癌発癌剤として重要な位置をしめている。¹⁾ 著者等はこれらのうち *p*-(dimethylamino)azobenzene (DAB), *o*-aminoazotoluene などのシロネズミ体内での代謝変化を研究し, 色素を投与したシロネズミの尿および胆汁中より種々のアゾ色素型

*¹ Takadaminami-cho, Toshima-ku, Tokyo.

*² Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo.

1) J.A. Miller, E.C. Miller: Advan. in Cancer Res., 1, 339 (1953).

代謝成分を同定した.²⁻⁴⁾ これら一連の研究にあたり薄層クロマトグラフィー (以下 TLC と略) の活用は代謝成分の同定に良好な結果を与えた. 今回は上記代謝成分も含めたアミノアゾベンゼン誘導体 83 種の TLC およびこれに関連してアゾ結合の還元により生ずる芳香族アミン類の TLC について報告する.

アミノアゾベンゼン誘導体の TLC DAB および *p*-aminoazobenzene (AB) は藤井等⁵⁾ がベンゼンなどの数種の溶媒を用いて, また Peereboom⁶⁾ は油溶性色素の一つとして DAB の分離を *n*-ヘキサン-酢酸エチルなどの溶媒系を用いて TLC を行なっている.

Hérmánek 等⁷⁾ はアルミナの活性度の決定に AB などの色素の TLC を四塩化炭素を展開溶媒としてアルミナ

TABLE Ia. R_f (×10) Values of *p*-Aminoazobenzene Derivatives

Compound	Solvent ^{a)}			Compound	Solvent ^{a)}		
	A	B	C		A	B	C
R ₁ =R ₂ =H (AB) ^{b)}	0.8	1.9	6.0	3-CH ₃ , 2'-CH ₃	4.0	5.0	9.1
2-CH ₃	1.3	2.0	6.4	3-OCH ₃ , 4'-Cl	4.8	6.7	9.5
3-CH ₃	1.3	2.8	6.9				
2'-CH ₃	1.0	1.7	6.0	R ₁ =R ₂ =CH ₃ (DAB) ^{b)}	4.5	5.4	9.5
3'-CH ₃	1.0	1.7	6.0	2-CH ₃	4.8	6.6	9.8
4'-CH ₃	0.9	1.7	6.0	2'-CH ₃	5.4	7.0	9.8
3-OCH ₃	1.4	2.8	8.1	3'-CH ₃	4.5	5.4	9.7
4'-F	1.0	2.0	6.1	4'-CH ₃	4.4	5.4	9.7
4'-Cl	1.2	2.3	6.5	4'-C ₂ H ₅	4.6	5.4	9.8
2-CH ₃ , 2'-CH ₃	2.0	3.2	7.0	4'-F	5.0	6.3	9.7
3-CH ₃ , 2'-CH ₃	1.4	2.8	7.0	2'-Cl	5.8	7.3	9.8
3-CH ₃ , 3'-CH ₃	1.2	2.0	7.0	3'-Cl	6.0	7.3	9.8
3-OCH ₃ , 4'-F	1.7	3.4	7.9	4'-Cl	5.7	7.3	9.7
3-OCH ₃ , 4'-Cl	2.1	3.9	8.1	4'-Br	5.9	7.3	9.8
3-CH ₃ , 5-OCH ₃ , 2'-CH ₃	2.3	3.6	8.8	4'-I	5.9	7.5	9.8
2-OCH ₃ , 3-OCH ₃ , 4'-Cl	0.6	1.5	6.2	3'-NO ₂	3.3	5.6	9.6
2-OCH ₃ , 5-OCH ₃ , 4'-Cl	0.2	0.7	5.2	4'-NO ₂	2.6	5.1	9.6
R ₁ =H, R ₂ =CH ₃ (MAB) ^{b)}	2.3	3.7	8.4	R ₁ =H, R ₂ =C ₂ H ₅	3.2	4.0	9.0
3-CH ₃	3.2	4.3	8.7	R ₁ =H, R ₂ =iso-C ₃ H ₇	3.1	4.8	9.0
2'-CH ₃	3.8	4.7	8.7	R ₁ =H, R ₂ =Ph	4.7	6.5	9.7
3'-CH ₃	2.3	3.7	9.0	R ₁ =CH ₃ , R ₂ =C ₂ H ₅	4.4	5.8	9.7
4'-CH ₃	2.6	3.7	8.5	R ₁ =R ₂ =C ₂ H ₅	5.1	7.1	9.8
4'-C ₂ H ₅	2.7	3.9	8.6	R ₁ =R ₂ =CH ₂ Ph	6.8	8.2	9.8
3-OCH ₃	3.4	5.2	9.2				

a) Solvent systems: A; *n*-hexane-benzene (1:2), B; benzene, C; benzene-acetone (10:1)

b) Abbreviation in the table: AB; *p*-aminoazobenzene, MAB; *p*-(methylamino)azobenzene, DAB; *p*-(dimethylamino)azobenzene

Plates: Silica Gel H (Merck), 0.25 mm. thick, activated at 110° for 1 hour

Developing distance: 10 cm. at 17°

Spraying reagents: 2*N* HCl, Ehrlich reagent, *p*-(dimethylamino)cinnamaldehyde reagent

2) M. Ishidate, Y. Hashimoto: Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), **7**, 108 (1959).

3) *Idem*: *Ibid.*, **10**, 125 (1962).

4) M. Ishidate, Z. Tamura, K. Samejima: *Ibid.*, **11**, 1014 (1963).

5) 藤井, 神蔵: 食用衛生学雑誌, **4**, 96 (1963).

6) J. W. Copius Peereboom: J. Chromatog., **11**, D2 (1963).

7) S. Hérmánek, V. Schwarz, Z. Čekan: Collection Czech. Chem., Commun. **26**, 3170 (1961).

TABLE Ib. Rf ($\times 10$) Values of *p*-Aminoazobenzene Derivatives

Compound	Solvent ^{a)}			Compound	Solvent ^{a)}		
	C	D	E		C	D	E
$R_1=R_2=H$ (AB)				$R_1=R_2=CH_3$ (DAB)			
3-OH	2.7	6.0	7.8	3-OH	4.2	7.1	9.4
2'-OH	5.8	7.9	7.6	2'-OH	9.7	9.7	9.8
3'-OH	1.8	4.6	7.5	4'-OH	3.8	7.2	8.9
4'-OH	1.8	5.2	6.7				
3-CH ₃ , 2'-CH ₃ , 4'-OH	2.5	5.7	7.3	$R_1=H, R_2=Ac$ (AB-N-Ac)	1.5	3.4	4.3
3-CH ₃ , 3'-CH ₃ , 4'-OH	2.5	5.8	7.4	4'-F	1.5	3.3	4.3
3-OH, 4'-Cl	2.7	6.0	8.5	4'-Cl	1.6	3.6	4.5
3-OH, 4'-OH	0.4	3.1	6.2	3-CH ₃ , 2'-CH ₃	1.8	3.2	4.3
3-CH ₃ , 2'-CH ₃ , 2'-OH, 4'-OH	0.3	2.9	1.8	3-OCH ₃ , 4'-OCH ₃	2.7	4.0	5.5
3-CH ₂ OH, 2'-CH ₂ OH	0.3	2.6	2.4	3-CH ₃ , 5-OCH ₃ , 2'-CH ₃	1.5	2.6	4.0
				3'-OH	0.3	2.0	2.5
$R_1=H, R_2=CH_3$ (MAB)				4'-OH	0.5	2.2	2.7
3-OH	3.5	7.1	9.1	3-CH ₃ , 5'-CH ₃ , 2'-OH	1.7	5.2	4.1
4'-OH	2.8	6.5	8.5	3-CH ₃ , 2'-CH ₃ , 4'-OH	0.5	2.9	3.6
				3-OAc, 4'-OH	0.4	2.5	3.8

^{a)} Solvent systems: D; benzene-acetone (3:1), E; benzene-ethyl acetate (1:1), C; same as in Table Ia
Other conditions are same as in Table Ia

TABLE II. Rf ($\times 10$) Values of Conjugated *p*-Aminoazobenzene Derivatives

Compound	Solvent ^{a)}			Compound	Solvent ^{a)}		
	F	G	H		F	G	H
Sulfate				4'-NaSO ₃ O-DAB	2.8	7.2	7.0
3-KSO ₃ O-AB ^{b)}	2.5	6.0	6.8	AB-N-SO ₃ K	1.5	3.2	7.0
4'-KSO ₃ O-AB	1.9	4.7	6.8				
3-CH ₃ , 2'-CH ₃ , 4'-NaSO ₃ O-AB	2.3	6.6	6.8	Glucuronide			
4'-Cl, 3-NaSO ₃ O-AB	2.6	6.9	7.2	4'-NaGO-AB	0	0	5.9
3-KSO ₃ O-MAB	3.3	6.1	7.3	4'-NaGO-MAB	0	0	6.1
4'-KSO ₃ O-MAB	2.4	6.2	7.0	4'-NaGO-DAB	0	0	6.1

^{a)} Solvent systems: F; chloroform-acetone-methanol (10:6:3), G; chloroform-acetone-methanol (2:2:1), H; *n*-butanol-acetic acid-water (4:1:2)

^{b)} 3-KSO₃O-AB; potassium salt of 3-hydroxy-AB O-sulfate (potassium (2-amino-4-phenylazo)phenyl sulfate). 4'-NaGO-AB; sodium salt of 4'-hydroxy-AB O-glucuronide (sodium [4'-(4-amino-phenylazo)phenyl-β-D-glucopyranosid]uronate)

Other conditions are same as in Table Ia.

の薄層により行なっている。最近 Topham 等⁸⁾ は DAB, *p*-(methyldamino)azobenzene (MAB), AB およびこれらの 4'-hydroxy 置換体をクロロホルム-メタノールを展開溶媒としてシリカゲル G の薄層を用いて分離を行なっている。

しかしまだアミノアゾベンゼン誘導体についての系統的な TLC は行なわれていない。

著者等は *p*-アミノアゾベンゼン誘導体のうち非抱合型のものを第1群, 硫酸およびグルクロン酸抱合体を第2群とした。第1群はエーテル可溶であり水溶性の第2群とは容易に区別し得る。第1群中フェノール型のはエーテル溶液よりの苛性アルカリ溶液による抽出で分離できる。TLC は第1群は *n*-ヘキサン-ベンゼン, ベンゼン, ベンゼン-アセトン, ベンゼン-酢酸エチルなどの溶媒で, 第2群はクロロホルム-アセトン-メタノールおよ

8) J.C. Topham, J.W. Westrop: J. Chromatog., 16, 233 (1964).

び *n*-ブチルアルコール-酢酸-水などの溶媒系でシリカゲル H (Merck) の薄層プレートを用いて展開し良好な分離を得た。結果を Table Ia, Ib および II に表示した。

置換基と R_f 値との関係は一般に核へのアルキル基, ハロゲン基, メトオキシ基などの導入により R_f 値はやや大となるがニトロ基の場合にはやや小となる。OH 置換体は上の群に比し R_f 値は非常に小となる。同一基置換体間では OH 置換体を除いてあまり大きい変化はない。OH 置換体では 2'OH 体が他に比し非常に大きい R_f 値を示す。これは恐らく OH 基とアゾ基 N との間の分子内水素結合に原因すると考えられる。色素アミノ基へのアルキル基の導入は もちろん R_f 値を大にしましたアセチル基の存在では R_f 値は小となる。OH 置換体の硫酸抱合体とグルクロン酸抱合体間では有機溶媒系による展開では後者はほとんど移動せず両群を簡単に区別し得る。ブタノール-酢酸-水系の溶媒によりグルクロン酸抱合体は移動するがシリカゲル薄層での分離はペーパークロマトグラフィーに劣る。

アミノアゾ色素は もちろんそのまま黄色ないし橙色を呈し検出には発色剤は必要としないが, 1*N* HCl 噴霧によりそれぞれ固有の酸性色 (赤色) を呈する。第 2, 第 3 アミン型のものはこの酸性色は Ehrlich 試薬噴霧により不変であるが第 1 アミン型の色素では赤色→橙黄色の変色を認める。第 1 アミン型色素はまた *p*-(dimethyl-amino)cinnamaldehyde 試薬により褐色を呈しこの色調はアンモニアアルカリ性でも変わらない。また第 1, 第 2, 第 3 アミンの区別は溶液反応で用いられたジアゾ化法⁹⁾ が 3-hydroxy 誘導体を除いて応用できる。すなわちジアゾ化液噴霧により第 1, 第 2 アミン型の色素は褪色し, 第 3 アミン型のものは黄色のままである。これを 100° 5 分間乾燥箱中で加熱し, 冷後 1*N* HCl を噴霧し放置または やや加温すれば第 2, 第 3 アミン型色素は酸性色である赤色を呈するが, 第 1 アミン型のものは黄色ないし橙黄色を示す。

還元法による *p*-アミノアゾベンゼン誘導体の定性 色素のアゾ結合を sodium hydrosulfite で還元しアニリン誘導体と *p*-フェニレンジアミン誘導体とし, これらを TLC により同定することにより元色素の定性が容易に行ない得る。本法により 10~20 μg. の色素の定性が可能であった。

芳香族アミンの TLC 芳香族アミン類の TLC は 2, 3 の文献¹⁰⁻¹¹⁾ に散見するのみであったが 近時 Gillio-Tos 等¹²⁾ は種々の溶媒系により 24 種の芳香族アミンの TLC を行なっている。ここでは主に *p*-アミノアゾベンゼン誘導体の還元により生ずる芳香族アミン類の TLC を行なった。結果を Table III に記載した。

TABLE III. R_f (×10) Values of Aniline Derivatives

Compound	Solvent ^{a)}		Compound	Solvent ^{a)}	
	B	C		B	C
aniline	1.5	4.0	<i>m</i> -bromoaniline	3.1	5.4
<i>o</i> -toluidine	1.7	4.7	<i>p</i> -bromoaniline	2.1	4.2
<i>m</i> -toluidine	1.3	4.2	<i>p</i> -iodoaniline	2.4	4.4
<i>p</i> -toluidine	1.0	3.7	<i>o</i> -nitroaniline	3.6	5.8
<i>o</i> -anisidine	1.3	5.6	<i>m</i> -nitroaniline	1.8	3.7
<i>m</i> -anisidine	0.7	3.7	<i>p</i> -nitroaniline	1.2	2.6
<i>p</i> -anisidine	0.3	2.4	N-methylaniline	3.5	7.2
<i>p</i> -fluoroaniline	1.3	3.7	N-ethylaniline	3.6	8.0
<i>o</i> -chloroaniline	5.1	7.1	N- <i>n</i> -butylaniline	5.1	8.8
<i>m</i> -chloroaniline	3.1	5.1	N,N-dimethylaniline	4.3	8.5
<i>p</i> -chloroaniline	2.3	4.1	N,N-di- <i>n</i> -butylaniline	8.8	9.5
<i>o</i> -bromoaniline	5.2	8.3			

9) K. Kusama, H. Terayama, K. Teruya: Gann., **49**, 85 (1958).

10) P. J. Schorn: 未発表, E. Stahl: Dünnschichtchromatographie, 313 (1963), Springer, Berlin 参照.

11) 原 昭二: "薄層クロマトグラフィー" p. 205 (1963), 南山堂.

12) M. Gillio-Tos, S. A. Previtera, A. Vimercati: J. Chromatog., **13**, 571 (1964).

Compound	Solvent ^{a)}		Compound	Solvent ^{a)}	
	D	I		D	J
<i>o</i> -phenylenediamine	3.6	7.1	<i>o</i> -aminobenzylalcohol	3.2	5.5
<i>m</i> -phenylenediamine	2.0	5.3	<i>m</i> -aminobenzylalcohol	2.0	3.5
<i>p</i> -phenylenediamine	1.3	4.0	acetanilide	3.8	5.3
N,N-dimethyl- <i>p</i> -phenylenediamine	2.7	6.1	<i>p</i> -methylacetanilide	3.8	5.3
N-acetyl- <i>p</i> -phenylenediamine	0.7	3.7	<i>o</i> -hydroxyacetanilide	3.8	5.6
N,N'-diacetyl- <i>p</i> -phenylenediamine		2.8	<i>m</i> -hydroxyacetanilide	1.7	3.4
<i>o</i> -nitro- <i>p</i> -phenylenediamine	3.1	6.8	<i>p</i> -hydroxyacetanilide	1.3	2.5

Compound	Solvent ^{a)}		Compound	Solvent ^{a)}	
	D	J		G	H
<i>o</i> -aminophenol	4.4	7.2	potassium <i>o</i> -aminophenyl sulfate	2.7	6.0
<i>m</i> -aminophenol	3.5	6.7	potassium <i>p</i> -aminophenyl sulfate	1.9	4.2
<i>p</i> -aminophenol	2.5	4.8	sodium <i>o</i> -aminophenyl-glucosid uronate	0	3.2
4-methyl- <i>o</i> -aminophenol	4.5	6.6	sodium <i>p</i> -aminophenyl-glucosid uronate	0	1.7
3-methyl- <i>p</i> -aminophenol	2.9	4.2			

a) Solvent systems: I; benzene-acetone (1:1), J; benzene-ethyl acetate (1:2), B, C, D, G, and H are same as in Tables Ia, Ib, and II.

Spraying reagents: Ehrlich reagent, *p*-dimethylaminocinnamaldehyde reagent, iodine-chloroform solution

Other conditions are same as in Table Ia.

実験の部

標品 アミノアゾベンゼン誘導体は著者等保有の合成品^{*3} および市販品を精製したものを, 芳香族アミン類はすべて市販品(東京化成工業製)を用いた。

薄層クロマトグラフィー シリカゲル H (Merck) 3 g. を水 7 ml. と混じガラス板 (10×20 cm.) 上にアプリーター (林理化学器械製) を用い, 厚さ約 0.25 mm. に展延, 乾燥器中 110°, 1 hr. 乾燥後放冷し, 保存使用。標品はその極性に従いエーテル, メタノールまたは水に溶解してプレート上にスポットした。展開槽は立形のものを使用し室温約 17°, 10 cm. の展開を行なった。展開時間は *n*-ブタノール-酢酸-水で約 1.5 hr, その他の溶媒系で約 20 min. であった。

アゾ色素の還元法による定性 水またはアルカリに可溶性色素は共栓試験管中 1 ml. の 4*N* NaOH 溶液に溶解し, Na₂S₂O₄ の結晶少量を加え煮沸水浴中 2~3 min. 振盪すれば還元が完了して溶液は無色となる。なお色素の色が残る場合には, さらに少量の Na₂S₂O₄ を加えて同様の操作を行なう。冷後エーテルを 10 ml. 加えてよく振盪し静置後エーテル層を分取する (アミン部分)。次に水層を 4*N* HCl で酸性とし NaHCO₃ で中和後再びエーテル 10 ml. で抽出する (アミノフェノール部分)。エーテル抽出分よりエーテルを留去し残渣をメタノール 2~3 滴に溶解し予想される芳香族アミンの標品と並べて TLC を行ない同定する。アルカリ溶液に不溶の色素はメタノール 0.3 ml. に溶解し, Na₂S₂O₄ を加えた後に 4*N* NaOH 1 ml. を加えてただちに上と同様の操作を行なう。

3'-hydroxy-4-(acetamido)azobenzene および 4'-hydroxy-4-(acetamido)azobenzene の還元……試料それぞれ約 40 μg. を 4*N* NaOH 1 ml. に溶解し Na₂S₂O₄ 少量を加えて上記の操作を行なう。アミン部分およびアミノフェノール部分の TLC を Table IV に従い行えば, 両者のアミン部分より *p*-phenylenediamine および N-acetyl-*p*-phenylenediamine が検出されるほか 3'-hydroxy-体, 4'-hydroxy-体のアミノフェノール部分からそれぞれ *m*-aminophenol および *p*-aminophenol が検出される。

2'-, 3'-, および 4'-methyl-DAB の還元……試料それぞれ約 40 μg. をメタノール 0.3 ml. に溶解し Na₂S₂O₄ を加え, これに 4*N* NaOH 1 ml. を加えてよく振盪しながら上記の操作を行なえばアミン部分に N,N-dimethyl-*p*-phenylenediamine のスポットの他に 2'-, 3'-, 4'-methyl 体はそれぞれ *o*-, *m*-, *p*-toluidine のスポットを与える。

*3 文献 2~4) 参照, 一部は放射線医学総合研究所花木昭博士により合成されたもの。

定性試薬 Ehrlich 試薬; *p*-dimethylaminobenzaldehyde の 1% エタノール溶液 100 ml. に濃塩酸 1 ml を加える. *p*-(dimethylamino)cinnamaldehyde 試薬; 0.1%, 1*N* HCl 溶液. ジアゾ化液; 0.5%, 0.2*N* HCl 溶液で調製後直ちに使用. ヨウ素液; 0.5% CHCl₃ 溶液. *

芳香族アミン類の発色 検索した芳香族アミン中第 1 アミンは Ehrlich 試薬 (I) で黄色ないし赤色, *p*-(dimethylamino)cinnamaldehyde 試薬 (II) で紫紅色ないし紫色, ヨウ素液 (III) で黄色を呈する. 第 2 アミンは I ではほとんど呈色せず, II で橙赤色, 第 3 アミンは I, II では発色せず III で緑色ないし黄褐色を呈する. N-アセチル体はプレートに 4*N* HCl 噴霧後表面を他のガラス板でおおい乾燥器中 100°, 15 min. 加熱し, 冷後発色試薬を噴霧すれば呈色する.

本研究に当たり貴重な標品を分与戴いた放射線医学総合研究所 花木 昭博士, 東京化成工業株式会社 水谷三郎氏に深謝します. また御指導戴いた東大薬学部田村善蔵教授に感謝致します.

東京生化学研究所, 東京大学薬学部

薬 学 雑 誌
YAKUGAKU ZASSHI
86 (6) 456 ~ 460 (1966)

UDC 547.94.02 : 582.657.4

76. 国友順一, 弓削税子, 永井嘉子: 防己科植物アルカロイド研究 (第222報^{*1})

コウトウツヅラフジ *Stephania Sasaki* HAYATA のアルカロイド

その 6^{*2} 一新水溶性第 4 級塩基 N-Methylpapaveraldinium (N-Methylxanthalinium) の単離

Jun-ichi Kunitomo, Etsuko Yuge, and Yoshiko Nagai: Studies on the Alkaloids of Menispermaceous Plants. CCXXII. Alkaloids of *Stephania Sasaki* HAYATA. (6). Isolation of N-Methylpapaveraldinium (N-Methylxanthalinium), a New Water Soluble Quaternary Base.

(Faculty of Pharmaceutical Sciences, Mukogawa Women's University^{*3})

Alkaloids in Formosan *Stephania sasaki* HAYATA isolated to date include tertiary bases cepharanthine (I), crebanine (II), berbamine (III), and phanostenine (IV). Examinations for water-soluble quaternary bases in this plant afforded a new base as a chloride of m.p. 159.5~160°, $[\alpha]_D^{20} \pm 0^\circ$ (MeOH), C₂₁H₂₂O₅NCl=C₁₅H₇(OCH₃)₄(N⁺CH₃)•(C=O)Cl⁻. Its reduction with sodium borohydride gave β -hydroxylaundanosine (IV). Comparison of ultraviolet, infrared, and NMR spectra of the original base with those of N-methylpapaveraldinium (VII) chloride proved their identity. This is the first time that N-methylpapaveraldinium (N-methylxanthalinium) (VII) was detected from a plant.

(Received August 14, 1965)

台湾産コウトウツヅラフジ *Stephania Sasaki* HAYATA のアルカロイドに関しては富田等^{*2,1)} により研究が行なわれ, 第 3 級非フェノール性塩基として cepharanthine (I), crebanine (II) を, 第 3 級フェノール性塩基として berbamine (III), phanostenine (IV) が単離証明されている. 今回著者等は本植物に当然存在が予想される水溶性第 4 級塩基について検討した結果, 以下のような知見を得た.

*1 第 221 報. 富田, 新宮, 古川: 本誌, 86, 373 (1966). 本研究は富田真雄: 防己科植物アルカロイド研究 (M. Tomita: Studies on the Alkaloids of Menispermaceous Plants) の一部である.

*2 その 5. 富田, 橋川: 本誌 77, 1015 (1957).

*3 Edagawa-cho, Nishinomiya, Hyogo-ken.

1) 近藤, 富田: 本誌, 59, 542 (1939); 富田, 白井: 本誌, 63, 233 (1942); 富田, 岸北: 本誌 64, 240 (1943); 富田, 橋川: 本誌, 77, 1011 (1957).