薬学雑誌
YAKUGAKU ZASSHI
87 (12) 1560 ~ 1561 (1967)

UDC 581.19 : 582.675.4 : 547.94

富田真雄,^{*1} 十一元晴,^{*2} 古川 宏^{*2} : 防已科植物アルカロイド研究 (第248報^{*3})

Limacia oblonga (MIERS) HOOK. f. et. THOMS のアルカロイド

Masao Tomita,^{*1} Motoharu Ju-ichi,^{*2} and Hiroshi Furukawa^{*2} : Studies on the Alkaloids of Menispermaceae Plants. CCXLVIII.^{*3} Alkaloids of *Limacia oblonga* (MIERS) HOOK. f. et. THOMS.

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

Alkaloidal components of *Limacia oblonga* (MIERS) HOOK. F. ET THOMS. (Menispermaceae) collected in the Borneo-Sarawak region were examined and three kinds of biscoclaurine-type alkaloids, cuspidaline (I), limacine (II), and limacusine (III) were isolated and identified

(Received June 2, 1967)

さきに富田等¹⁾ はツツラフジ科 (Menispermaceae) 植物 *Limacia cuspidata* (MIERS) HOOK. f. et. THOMS のアルカロイドについて検索し3種の新しい biscoclaurine 型塩基 cuspidaline, limacine, limacusine を単離し, その構造がそれぞれ I, II, III式で表わされることを証明し報告した. 今回著者等は以前ボルネオで採集された同属植物である *Limacia oblonga* (MIERS) HOOK. f. et. THOMS についてその塩基性成分を検索したので, その際得た知見を報告する.

すなわちボルネオで採集された *Limacia oblonga* (MIERS) HOOK. f. et. THOMS のメタノールエキスを常法により処理して得られる総塩基のエーテル溶液を 5% NaOH 水溶液と振とうし, アルカリ性水層を処理して得られる

^{*1} Yamashina-misasagi, Higashiyama-ku, Kyoto.

^{*2} Yoshida-shimoadachi-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

^{*3} 第247報, 富田, 青柳: 本誌, 87, 1425(1967).

1) 富田, 古川, 深川: 本誌, 87, 793 (1967).

^{*4} Aluminiumoxid G nach Stahl; solvent: CHCl₃-acetone (1:1) 以下同様にして行なう.

塩基性物質をシリカゲル・カラムクロマトに付しクロロホルム、およびクロロホルム、アセトン混液により溶出し、TLC^{*4}で単一スポットを示す油状物質を得た。本塩基は遊離の状態では種々取扱うも結晶化困難であり、その styphnate はエタノールより黄色無晶形粉末として得られる。遊離状態において本塩基は $[\alpha]_D^{25} -36^\circ$ (クロロホルム) を示す。これらの挙動から本塩基は cuspidaline (I) と考えられ、標品と IR(CHCl₃), TLC により比較同定した。一方 NaOH アルカリ性水層に転溶せずにエーテル層に残る塩基性物質はアルミナ・カラムクロマトに付し、ベンゼン溶出部より m.p. 155~158° の無色微細針状結晶を、ついでメタノール溶出部より m.p. 224~226° の無色針状結晶を得た。これらのうち m.p. 155~158° の結晶は $[\alpha]_D^{25} -271^\circ$ (クロロホルム) を示し、分析値 C₃₇H₄₀O₆N₂ に一致する。以上の性質から本塩基は limacine (II) と推定され、標品とその IR (CHCl₃, Nujol) スペクトルを比較の結果、完全に一致し、また混融により融点降下を示さず、同一物質であることを確認した。

またメタノール溶出部より得られた m.p. 224~226° の結晶は IR (CHCl₃) スペクトル, TLC の挙動が limacusine (III) と一致するが微量のため精査できなかった。

したがって *Limacia oblonga* に含まれるアルカロイドはさきに報告¹⁾した *Limacia cuspidata* の場合と同様、cuspidaline (I), limacine (II) および limacusine (III) の3種の biscoclaurine 型アルカロイドであることが明らかとなった。

実験の部^{*5}

アルカロイドの抽出および分離 ボルネオサラワク地区で採集した *Limacia oblonga*(Miers) Hook. f. et. THOMS を常法によりメタノールエキスとする。ここに得られたエキスを 5%クエン酸酸性水溶液に溶解、不溶物は Celite を用いて汙去。汙液はエーテルと振盪して中性および酸性物質を除去。クエン酸酸性水溶液は NH₄OH アルカリ性としエーテル抽出。エーテル層は 5% NaOH 水溶液と振盪。エーテル層は水洗後無水 K₂CO₃ で乾燥。溶媒留去。赤褐色油状残渣 1.1 g. を得。本残渣はベンゼンに溶解し、アルミナカラムクロマト (Merck, 9×145 mm.) に付しベンゼン、エーテル、CHCl₃ 溶出部を集め溶媒留去。無色微細針状結晶 180 mg. を得。 (limacine (II))。さらに MeOH 溶出部を集め溶媒を留去。残渣は CHCl₃ に溶解し水洗後無水 Na₂SO₄ で乾燥。溶媒留去。無色針状結晶 6.3 mg. を得。 (limacusine (III))。

一方、NaOH アルカリ性水層は NH₄Cl を加えてアンモニアアルカリ性とし遊離する塩基をエーテル抽出。エーテル層は無水 Na₂SO₄ で乾燥。溶媒留去。油状残渣 1.5 g. を得。この残渣を CHCl₃ に溶解しシリカゲルカラムクロマト (Brockmann, 8×135 mm.) に付し精製。CHCl₃ 溶出部を集め溶媒留去。油状残渣 800 mg. を得。 (cuspidaline (I))。

Cuspidaline (I) 遊離状態では結晶化困難。 $[\alpha]_D^{25} -36^\circ$ (c=0.97, CHCl₃)。IR (CHCl₃): $\nu_{\max}$ 3505 cm⁻¹ (OH)。styphnate: EtOH より黄色無晶形粉末。IR (CHCl₃) および TLC 比較の結果 cuspidaline (I) の標品と完全に一致。

Limacine (II) ベンゼン-アセトン混液より再結晶。無色微細針状結晶。m.p. 155~158°, $[\alpha]_D^{25} -271^\circ$ (c=1.0, CHCl₃)。C₃₇H₄₀O₆N₂ Anal. Calcd.: C, 73.00; H, 6.62. Found: C, 72.74; H, 6.47. IR (CHCl₃, Nujol) は limacine (II) の標品のそれと完全に一致し、混融するも融点降下を示さず。

Limacusine (III) MeOH より再結晶。無色針状結晶。m.p. 224~226°. IR (CHCl₃), TLC は limacusine (III) の標品と完全に一致。

本研究にあたり元素分析を施行された京都大学元素分析センターの諸氏に感謝致します。

京都薬科大学, 京都大学薬学部

^{*5} 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。