ミカン科植物成分の研究 (第 21 報¹⁾) イワザンショウ *Xanthoxylum arnot-*
tianum MAXIM. の成分 その 2¹⁾ 幹の木質部の成分検索

石井 永, 細谷勝弘, 石川 勉, 上田悦子, 萩庭丈寿

千葉大学薬学部²⁾

Studies on the Chemical Constituents of Rutaceous Plants. XXI.¹⁾ The Chemical
Constituents of *Xanthoxylum arnottianum* MAXIM. (2¹⁾).

Isolation of the Chemical Constituents
of the Xylem of Stems

HISASHI ISHII, KATSUHIRO HOSOYA, TSUTOMU ISHIKAWA,
ETSUKO UEDA, and JŌJU HAGIYAMA

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Chiba University²⁾

(Received July 25, 1973)

Four alkaloids, 11 coumarins, and 2 neutral components were isolated from the xylem of the stem of *Xanthoxylum arnottianum* MAXIM. (Japanese name "Iwa-zansho"). Three of the alkaloids were confirmed with the known furoquinoline alkaloids, dictamnine (11), robustine (15), and haplopine (19). A new water-soluble quaternary base, Base II, was isolated as its picrate, $C_{11}H_{16}O_2N^+ \cdot C_6H_2O_7N_3^-$, mp 256—260°, which was assumed to be a simple N,N-dimethyltetrahydroisoquinolinium derivative from its molecular formula. In order to compare the physical constants, 6,7-dihydroxy- (23), mp 242—244°, and 7,8-dihydroxy-2,2-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolinium picrate (24), mp 181—184°, were synthesized.

Five coumarins, (*R*)-(-)-columbianetin (4), marmesin (5), rutaretin methyl ether (9), osthenol (8) and arnottinin (10), and β -sitosterol (1) and *l*-asarinin (2) were obtained as common constituents in the root of the same plant together with two other known coumarins, xanthyletin (3) and psoralen (18), as sole components of the stem.

Peucedanol methyl ether (14), a methylated product of naturally occurring peucedanol, was isolated for the first time from a natural source.

Three other new coumarins, arnottianin (12), $C_{15}H_{16}O_5$, mp 197—198°; coumarin I (6), $C_{14}H_{10}O_3$, mp 180—183°, and coumarin II (7), $C_{15}H_{12}O_4$, mp 140—145°, were characterized.

著者らは前報¹⁾において小笠原諸島特産のミカン科植物であるイワザンショウ *X. arnottianum* MAXIM. の根の木質部の成分検索を行ない 9 個のクマリン, 2 個のリグナンおよびその他 3 成分の単離について報告した。すでに前報でふれたようにこの植物の木質部の成分については根と地上部とは若干の差違が認められるがこの報告では幹の木質部の成分について報告する。

この地上部の成分については小笠原諸島にて 1969 年ならびに 1971 年 (前報¹⁾ の研究に使用したのと同じ個体である) に採集した植物について検索を行なって Table I に示す結果を得た。この両者の植物の幹の木質部は前報¹⁾ の根と全く同様の処理をして 5% 酢酸不溶部 (Fr. A) と可溶部に分離した。Fr. A については 1971 年に採集した植物のこの fraction について検索を行なったが、まず前報と同様 Celite 545 上に展開した後 Soxhlet 抽出器を用いてヘキサン (Fr. E), ベンゼン (Fr. F), クロロホルムさらにメタノールの順で溶出し、さらに Fr. E および Fr. F はシリカゲルによるクロマトグラフィーを行なって Fr. E₁—E₄ ならびに Fr. F₁—F₆ に分画した。

1) 第 20 報: 石井 永, 細谷勝弘, 石川 勉, 萩庭丈寿, 薬誌, 94, 309 (1974).

2) Location: 1-33, Yayoi-cho, Chiba.

TABLE I. Chemical Constituents of the Xylem of Stems of *X. arnottianum* MAXIM.

			From neutral fraction (%)	From basic fraction (%)	Total yields (%) (calculated)
Alkaloids	dictaminine	11		0.00021	
	robustine	15		0.00024	
	haplopine	19		0.0026	
	base II	22		0.0056	
Coumarins	(R)-(-)-columbianetin ^{a)}	4	0.0078	0.073	0.0808
	marmesin ^{a)}	5	0.0130	0.184	0.1970
	rutaretin methyl ether ^{a)}	9	0.0035	0.101	0.1045
	arnottinin ^{a)}	10	0.00098	0.00073	0.00171
	osthenol ^{a)}	8	0.0029		
	xanthyletin	3	0.00097		
	peucedanol methyl ether	14		0.0026	
	psolaren	18		0.00083	
	coumarin I	6	0.00042		
	coumarin II	7	0.00014		
Others	arnottianin	12		0.0024	
	β -sitosterol ^{a)}	1	0.0019		
	<i>l</i> -asarinin ^{a)}	2	0.0011		

a) The compounds were isolated from the xylem of roots of the same plant.¹⁾

Fr. E₁ および E₂ からは β -sitosterol³⁾ (1) ならびに *l*-asarinin³⁾ (2) を得たのみであった。

Fr. E₃ より淡黄色プリズム晶, mp 126—128°, C₁₄H₁₂O₃ として得られるクマリン [IR: 1724, 1625, 1563 cm⁻¹; NMR (AX type): 6.04, 7.42, *J*=9.5 Hz] は核磁気共鳴スペクトル⁴⁾ (NMR と略記) から 2 個の第 3 級 C-メチル基 [1.45(6H, s)], vicinal な 2 個の olefinic proton [5.58 および 6.26 (1H, d, *J*=9.5 Hz)] およびアイソレートした 2 個の芳香族 proton [6.58 および 6.93 (1H, s)] を有することが確認される。以上の事実は著者等の 1 人である石井⁵⁾ が同じ邦産のミカン科植物であるカラスザンショウ *X. ailanthoides* SIEB. et ZUCC [F. *ailanthoides* (SIEB. et ZUCC.) ENGL.] より得ている xanthyletin⁵⁾ (3) であると考えられたので標品と比較して同定した。

Chart 1. The Flow Sheet of Separation for the Neutral Fraction (Fraction A)

- 3) 本物質は根部からすでに単離されており、その構造、物理学的諸性質ならびに関連文献などは前報¹⁾に記載してある。同定はすべて混融、IR, TLC にて行ない必要なものは旋光度をも比較した。
- 4) 本論文における NMR の chemical shift はすべて δ 値を無名数で取扱いその分裂様式の singlet, doublet, triplet, および multiplet はそれぞれ s, d, t ならびに m と略記。
- 5) a) 石井 永, 小牧竜夫, 薬誌, **86**, 631 (1966); b) J.C. Bell, A. Robbertson, *J. Chem. Soc.*, **1936**, 1828.

ついで Fr. E₄ からはすでに根部から得られている (R)-(-)-columbianetin³⁾ (4) および marmesin³⁾ (5) を得るにとどまった。

Fr. F₁ より無色柱状晶, mp 180—183°, として得られるクマリン [IR: 1730, 1638, 1582; NMR (AX type): 6.33, 7.74, $J=9.5$ Hz)] は収量が低いため元素分析は行なえなかったが, 分子内に部分構造 $\text{—CH=C(CH}_3\text{)—}$ [NMR: 2.13 (3H, d, $J=1$ Hz), 5.23 (1H, q, $J=1$ Hz)] を有し, NMR ではこれ以外に 1 H 分の singlet が 5.82, 6.62, 7.37 および 7.55 に観察される。また質量分析スペクトルでは分子式 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3$ の親イオンに対応する m/e 226 にピークを認め, NMR の結果もこの分子式を支持している。現在までに知られている構造既知のク

Chart 2. The Flow Sheet of Fractionation for Fraction F

マリンの中で上記の諸性質を満たすものは知られていないことから本物質は新クマリンであることを確認した。しかしながら現在のところ手持ち量が少ないため構造を推定するにいたっていないため仮称の coumarin I (6) として報告しておく。

さらに Fr. F₂ より淡黄色針状晶, mp 140—145°, として極く微量得られたクマリン [IR: 1716, 1620, 1519, 1563; NMR (AX type): 6.32, 7.71, $J=9.5$ Hz)] も元素分析は行なえなかったが, 質量分析では分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4$ の親イオンに相当する m/e 256 に signal を認める。また本物質は前述の coumarin I (6) と同じ部分構造 $\text{—CH=CH(CH}_3\text{)—}$ [NMR: 2.13 (3H, d, $J=1.0$ Hz): 5.25 (1H, q, $J=1$ Hz)] を有し, これ以外に coumarin I には存在しなかったメトオキシ基 [NMR: 4.31 (3H, s)] がみられ, さらに coumarin I (6) で観察された 4 個の 1H 分の singlet のうち 1 個が欠如し 5.83, 6.62, ならびに 7.23 に 3 個観察される。以上の結果より本クマリン (7) は coumarin I (6) の骨格の 1 個の proton がメトオキシ基と基換された新クマリンと考えられたが, 本クマリンも微量しか入手できなかったためこれ以上の精査ができなかった。以上の理由で本クマリンを coumarin II なる仮称で呼んでおきたい。

Fr. F₃—F₆ よりは osthenol³⁾ (8), (R)-(-)-columbianetin³⁾ (4), marmesin³⁾ (5), rutaretin methyl ether³⁾ (9) および arnottinin³⁾ (10) を得るにとどまった。

通常, アルカロイド成分を含有する 5% 酢酸可溶部分については 1969 年 1 月に採集した植物について検索した。この部分も前報と同様に処理して, 第 3 級非フェノール性塩基を含有する部分 (Fr. B), 第 3 級フェノール性塩基を含有する部分 (Fr. C) ならびに水溶性塩基を含有する部分 (base-Reineckate として) (Fr. D) に分画した。

Fr. B は結晶として得られるが再結晶のみでは単品が得られなかったので Chart 3 に示すように結晶化した部分 (Fr. G) と結晶化母液 (Fr. H) とに分離して処理した。後者の Fr. H はさらに活性アルミナを用いて Fr. H₁—H₃ に分画したが, ここに得られた 4 分画のうち Fr. G および Fr. H₂ についてはさらに Kiesel gel H (Merck 社製) を用いたカラムクロマトグラフィーにて精査を行なって, (R)-(-)-columbianetin³⁾ (4), marmesin³⁾ (5) ならびに rutaretin methylether³⁾ (9) を得るにとどまった。

Fr. H₁ より極く微量得られる第 3 級非フェノール性塩基, 無色針状晶, mp 130—131°, は, 元素分析は行なえなかったが質量分析で $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ の分子イオンに相当する m/e 199 にピークを示すところからミカン科植物一般に比較的分布の広い第 3 級非フェノール性 furoquinoline 型アルカロイドに属する dictamnine (11) であると推定されたので標品⁶⁾ と比較して同定を行なった。

6) 富田真雄, 石井 永, 薬誌, 78, 1441 (1958).

Chart 3. Flow Sheet of Fractionation for the Nonphenolic Base Fraction (Fraction B)

Fr. H₃ についてはさらに Kiesel gel H (Merck 社製) を用いたカラムクロマトグラフィーを行なって 2 種の結晶を得た。まずこのカラムクロマトグラフィーにて比較的極性の弱い部分より無色柱状晶, mp 197—198°, $[\alpha]_D^{25} \pm 0^\circ$ ($c=0.992$, CHCl₃) として得られるクマリン [IR: 1728, 1612, 1571; NMR (AX type): 6.18, 7.53, $J=9.4$ Hz] はその分子内に水酸基 [IR: 3600; NMR: 2.00 (1H, br. s, 重水添加により消失)], メトオキシ基 (NMR: 3.93 (3H, s)), ならびに, (ph)CH₂CH(OR)C(CH₃)₂-OR で示される部分構造 [NMR: 1.41 (6H, s); 2.82 および 3.06 (1H, dd, $J_1=16.6$ Hz, $J_2=6.0$ Hz); 3.86 (1H, t, $J=6.0$ Hz)] を有する新クマリンであることが確認されたので arnottianin (12) と命名した。本物質の構造についてはスペクトルデーターなどを検討の結果構造式 (12) で示されるラセミ体で天然に存在するクマリンであることを明らかにし, 速報として報告してある。⁷⁾

Fr. H₃ のカラムクロマトグラフィーにて比較的吸着の強い部分より無色微細針状晶, C₁₅H₁₈O₅, mp 136—138°, $[\alpha]_D^{25} +68.7^\circ$ ($c=1.19$, EtOH) として得られるクマリン [IR: 1733, 1625, 1564; NMR (AX type): 6.18, 7.59, $J=9$ Hz] はその分子中に 2 個の水酸基 [IR: 3270; NMR: 2.32 (2H, s, 重水添加により消失)], 1 個のメトオキシ基 [3.88 (3H, s)] ならびに (CH₃)₂C(OR)CH(OR)CH₂(C₆H₅) で示される部分構造 [NMR: 1.26 および 1.30 (3H, s); 3.00 および 3.62 (1H, dd, $J_1=2.2$ Hz, $J_2=13.6$ Hz)] を有する。その芳香族 proton は NMR で 6.76 および 7.30 にそれぞれ 1 H 分の singlet として見られる。以上の結果から本クマリンは 1968 年秦ら⁸⁾ によってセリ科 (Umbelliferae) に属する沖縄産のボタンボウフウ *Peucedanum japonicum* THUNB. より得られているフェノール性クマリンである peucedanol (13) のメチル化体 (14) (文献⁸⁾ 値 mp 136—137°) と考えればその spectral data を容易に説明できるところから秦よりこのメチル化体の標品の分与をうけ, 著者らの得たクマリンと比較したところ両者完全に一致することを確認した。なおその旋光度について秦らは原クマリンの peucedanol (13), $[\alpha]_D^{20} +31.2^\circ$ ($c=0.57$, EtOH), について報告しているがメチル化体に関しては記載していない。しかしながら著者らが分与を受けたメチル化体 (13) ならびに著者らの標品の旋光分散曲線 (以下 ORD と略記) を測定したところ両者とも positive な plain curve を与えた。以上の事実より著者らの得たクマリンが *d*-peucedanol methyl ether (14) であることは確実である。このメチル化体が天然より得られたのは今回がはじめてである。

一般にミカン科植物のフェノール性塩基の含量は多くない。本植物もその例にもれないがフェノール性塩基含有部分 (Fr. C) からは 2 個のフェノール性 furoquinoline 型アルカロイドならびに 2 個のクマリンを得た。

Fr. C は Chart 4 に示すようにシリカゲルによるカラムクロマトグラフィーを行なって Fr. C₁—C₄ の 4 個の分画に分離した。

Fr. C₁ より無色針状晶, mp 145—147°, として得られるフェノール性塩基は収量が少ないため元素分析は不

7) H, Ishii, K. Hosoya, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **20**, 860 (1972). なお本物質に関する若干の誘導体およびその構造推定の議論については他の本植物中に含有される構造未詳のクマリン類とまとめて full paper として報告する。

8) 秦 清之, 小澤 貢, 池城安正, 顔 焜熒, 薬誌, **88**, 513 (1968).

Chart 5

能であったが質量分析スペクトルで分子式 $C_{12}H_9O_3N$ の分子イオンに対応する m/e 215 にピークを認める. 本塩基はその分子内に 1 個の水酸基 [IR: 3000—3300 (br.): NMR 7.70 (1H, br. s, 重水添加により消失)] ならびにメトキシ基 [4.42 (3H, s)] を有して居り, furoquinoline 核の furan 環の proton [NMR: 7.07 および 7.62 (1H, d, $J=3.0$ Hz)] が観察され, さらに 3 個の互いにオルトに位置する proton [NMR: 7.15 (1H, dd, $J_1=8.0$ Hz, $J_2=1.4$ Hz); 7.32 (1H, diffused t, $J=8.0$ Hz); 7.73 (1H, dd, $J_1=8.0$ Hz, $J_2=1.4$ Hz)] を検出する. また本塩基をジアゾメタンにてメチル化すれば無色微細柱状晶, mp 134—136°, を与え, 本品は γ -fagarine^{5a)} (16) と同定された. 以上の事実を満す原塩基の構造としては, Yunusov ら⁹⁾ によってミカン科の *Haplophyllum robustum* BGE. より単離されその構造が決定された robustine (文献⁹⁾ 値 mp 147—148°) (15) と nor- γ -fagarine (17) (文献¹⁰⁾ 値 mp 257—258°) の可能性のみが残されるが, その物理学的諸性質はすべて前者 (15) に一致するし, 原塩基は全く 4-quinolone としての諸性質を示さないので robustine (15) であることは確実である.

Fr. C₂ より無色針状晶, $C_{11}H_6O_3$, mp 163—164°, として得られるクマリン [IR: 1730, 1638, 1582; NMR (AX type): 6.36 および 7.79, $J=9.5$ Hz] の NMR にはクマリン環の C₃-および C₄-proton に起因する AX type の signal [6.82 および 7.72 (1H, d, $J=2.5$ Hz)] と互いに isolate した 2 個の芳香族 proton による signal [7.44 および 7.67 (1H, s)] が観察される. 以上の結果から本クマリンは比較的天然に分布の広い psoralen [文献¹¹⁾ 値 mp 161—163°] (18) と考えられるところから秦より分与を受けた標品と比較し両者完全に一致することを確認した.

Fr. C₃ より得られる無色プリズム晶, $C_{13}H_{11}O_4N$, mp 209—210°, として得られるアルカロイドは分子内に 1 個の水酸基 [IR: 3500—3100 (br.); NMR: 7.25 (1H, s, 重水添加により消失)], および 2 個のメトキシ基 [NMR: 4.20 および 1.40 (3H, s)] を有し, さらにその NMR から furoquinoline 型アルカロイドの furan 環の proton に assign できる signal [7.03 および 7.57 (1H, d, $J=2.8$ Hz)] ならびに互いにオルトに位置している 2 個の芳香族 proton の signal [7.15 および 7.95 (1H, d, $J=9.1$ Hz)] が観察される. 以上の事実は Yunusov ら¹²⁾ が同じ *Haplophyllum robustum* BGE. より単離し, その構造を決定した haplopine (19) の諸性質と一致する. 本アルカロイドの標品は入手できなかったが, Hughes, Ritchie ら¹³⁾ は同じミカン科に属する *Evodia xanthoxyloides* F. MUELL. より evoxine (20) を得て, その構造研究の途中でアルカリ熔融を行ない 7-hydroxy-8-methoxydictamnine (haplopine) (19) を得, この水酸基の位置を証明するために沃化エチルにてエチ

- 9) I.M. Fakhrtinova, G.P. Sidiyakin, S. Yu. Yunusov, *Khim. Priv. Soedi., Akad. Nauk Uz. SSR*, **1965**, 107 [*Chem. Abstr.*, **63**, 8423e (1965)].
- 10) V. Deulofeu, D. Bassi, *Anales Asoc. Quim. Argentina*, **40**, 249 (1954); R. H.F. Manske, "The Alkaloids," Vol. 7, Academic Press, New York, London, **1960**, p. 229.
- 11) E. Späth, B.L. Manjunath, M. Pailer, H.S. Jois, *Ber.*, **69**, 1087 (1936).
- 12) G.P. Sidiyakine, S. Yu. Yunusov, *Dokl. Akad. Nauk Uz. SSR*, **19**, 39 (1962) [*Chem. Abstr.*, **57**, 15170e (1962)].
- 13) F.W. Eastwood, G.K. Hughes, E. Ritchie, *Australian J. Chem.*, **7**, 87 (1954).

ル化して 7-ethoxy-8-methoxydictamnine (ethyl haplopine), (文献¹³⁾ 値 mp 116—118°) に誘導している. そこで著者らの塩基をジアゾエタンにて処理し ethyl 体, 無色板状晶, mp 111—113°, とし, これを Ritchie より分与をうけた 7-ethoxy-8-methoxydictamnine (21) の標品と比較したところ両者完全に一致した. 以上の事実より著者らの得た原塩基は haplopine であることを確認した.

最後に通常水溶性第 4 級型塩基を含有する base-Reineckate 部分 (Fr. D) より picrate (22) として黄色柱状晶, mp 256—260°, を得た. 本 picrate から常法に従って chloride および iodide への誘導を試みたがいずれも着色分解が著しく良好な結果が得られなかったが, 元素分析値は $C_{11}H_{16}O_2N \cdot C_6H_2O_7N_3$ に一致し, この実験式は 2 個の水酸基を分子内に有する 2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline methopicrate に一致するところから, 現在一般に認められている tetrahydroisoquinoline 型アルカロイドの生合成仮説より容易に生成を期待

される 6,7-, (23), および 7,8-, (24), dihydroxy-2,2-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolinium の picrate [mp 242—244° (23) および mp 238° (decomp.) (24)] を新たに合成し, その諸性質を比較したが両者とも天然品に一致しないことを確認した. 本塩基はその原子組成から考えて単純な isoquinoline 系第 4 級型アルカロイドと推定される. 著者らは別に本塩基に関して何らかの分光学的な情報を得んものとして, picrate の NMR の測定を試みたが本 picrate ははなはだしく難溶なため成功しなかった. 現在のところその手持量が少ないためその 2 個の水酸基の位置については将来の問題として残すこととし, 本報告中では base II (仮称) (22) として報告しておきたい.

以上のように著者らは前報¹⁾とあわせてイワザンショウの木質部の成分検索を終ったが, その主成分はわが国の他の *xanthoxylum* 属植物と異なってクマリン成分の含量と種類が非常に多いことを知った. 今本報において得られたクマリン以外に前報¹⁾にて示した根部の木質部にのみ存在する 4 種のクマリン [suberosin (25), 7-demethylsuberosin (26), xanthoarnol (27), arnottianol (28)] を含めて, クマリンの生合成経路を考慮に入れながら酸化段階の順に並べると, Chart 8 に示す通りになる. このうち arnottinin (10) と arnottianol (28) の構造に関しては, 式 (10) および (28) を仮定すればこの scheme の中に組込むことができる. この 2 つのク

Chart 9

マリンについては現在のところこれ以上の証明を与えることができないが, これらの式は今後の構造決定の作業に十分耐えられるものと考えている. また, 木部より得られた coumarin I (6) については, このイワザンショウに含有されるクマリンの一般の型式を考えに入れて NMR などの機器の結果を解析すると Chart

9 の式 (6) が可能となり, coumarin II については

(7) 式が可能になるが, このように 7 位に酸素官能基を有しないクマリンの存在はミカン科においてはきわめて珍しいことなのでさらに検討を加えたい.

以上のように本植物の微量成分については多くの未知化合物が含まれているが, 現在本植物を 1972 年に多量採集し, これらの物質の構造を明らかにするべく実験を行なっているので追って報告する.

実験の部¹⁴⁾

地上部木質部より中性部成分の抽出, 分離 1971 年 1 月上旬小笠原諸島父島にて採集した本植物の地上部の樹皮を除去した木部 12.5 kg を細切し常法通り MeOH エキスとする. MeOH エキスは 5% AcOH 不溶部 (Fr. A) と可溶部とに分画. Fr. A は CH_2Cl_2 -MeOH に溶解し, これに適量の Celite 545 を加えた後, 乳鉢にて良く均一化し, 十分に風乾した後, Soxhlet 抽出器を用いて hexane 溶出部 (Fr. E: 22.42 g), benzene 溶出部 (Fr. F: 20.12 g) および CHCl_3 溶出部 (14.38 g) を得た.

ここに得られた Fr. E は benzene に溶解し, SiO_2 を用いたカラムクロマトグラフィーを行ない薄層クロマトグラフィー (TLC) にて追跡しながら benzene にて溶出を続け, 最初に溶出する油状物質 (6.80 g) を除去した後, Fr. E₁ (1.19 g), Fr. E₂ (1.84 g) を得. さらに溶媒を変えて, CHCl_3 にて溶出する Fr. E₃ (3.65 g), 1% MeOH- CHCl_3 にて溶出する Fr. E₄ (8.17 g) に分画した.

β -Sitosterol³⁾ (1) Fr. E₁ は少量の MeOH を加えて結晶化し, これを MeOH-EtOH より再結晶を繰返して無色板状晶, mp 140—142°, 233 mg (0.0019%) を得る. 本物質は β -sitosterol³⁾ (1) の標品¹⁾と混融して融点降下を認めず, 赤外線吸収スペクトル (IR) (KBr) も完全に一致した.

l-Asarinin³⁾ (2) Fr. E₂ は少量の ether-hexane を加えて結晶化し, benzene-cyclohexane より再結晶を繰返し, 無色針状晶, mp 120—121°, 133 mg (0.0011%) を得. 本物質は l-asarinin (2) の標品¹⁾と比較し同定した.

Xanthyletin (3) Fr. E₃ は CHCl_3 に溶解し, SiO_2 を用いて再カラムクロマトグラフィーを行ない CHCl_3 にて最初に溶出する部分を MeOH にて再結晶を繰返し, 淡黄色プリズム晶, mp 126—128°, 121 mg (0.0009%) を得. Anal. Calcd. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$: C, 73.67; H, 5.30. Found: C, 73.52; H, 5.30. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ cm^{-1} : 1724 (C=O), 1625, 1563 (C=C). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ): 224.5 (4.71), 267 (4.43), 290.5 (4.01) sh, 349.5 (4.15). NMR (CCl_4) δ : 1.45 (6H, s, $2 \times \text{C}-\text{CH}_3$), 5.58 (1H, d, $J=9.5$ Hz, $\text{C}_3'-\text{H}$), 6.04 (1H, d, $J=9.5$ Hz, C_3-H), 6.26 (1H, d, $J=9.5$ Hz, $\text{C}_4'-\text{H}$), 6.58 (1H, s, C_8-H), 6.93 (1H, s, C_5-H), 7.42 (1H, d, $J=9.5$ Hz, C_4-H). Mass Spectrum m/e : 228 (M^+ ; 18.6%), 213 (M^+-15 ; base peak). 本物質は xanthyletin (3) の標品^{5a)}と比較し同定した.

14) 実験の部に対する前書きは前報¹⁾を参照.

R-(−)-Columbianetin³⁾ (4) Fr. E₄ は CHCl₃ に溶解し, Kiesel gel H (Merck 社製) を用いて再カラムクロマトグラフィーを行ない, 0.5% MeOH·CHCl₃ にて溶出する部分を benzene·cyclohexane より再結晶を繰返して無色針状晶, mp 165—166°, 247 mg を得. 本物質は (R)-(−)-columbianetin (4) の標品¹⁾ と比較試験の結果同定された. なお本物質は Fr. F₄, Fr. G ならびに Fr. H₂ よりも得られている. 換算合計収率 0.0808%.

Marmesin³⁾ (5) 上記 Fr. E₄ の再カラムクロマトグラフィーにおいて 0.5% MeOH·CHCl₃ にて溶出を続けて得られる部分を AcOEt より再結晶を繰返して無色柱状晶, mp 190—191°, 145 mg を得. 本物質は marmesin (5) の標品¹⁾ と比較同定された. なお本物質は Fr. F₄ および Fr. F₅, Fr. G ならびに Fr. H₂ よりも得られている. 換算合計収率 0.1970%.

Fr. F の処理 Fr. F は CHCl₃ に溶解し, SiO₂ を用いてカラムクロマトグラフィーを行ない TLC にて追跡し, CHCl₃ にて溶出する Fr. F₁ (0.294 g), Fr. F₂ (0.153 g), および Fr. F₃ (0.910 g), 1% MeOH·CHCl₃ にて溶出する Fr. F₄ (6.286 g) および F₅ (4.616 g) ならびに 15% AcOEt·CHCl₃ にて溶出する F₆ (0.487 g) に分画する.

Coumarin I (6) Fr. F₁ は MeOH より再結晶を繰返し, 無色板状晶, mp 180—183°, 53 mg (0.00042%) を得. Anal. Calcd. C₁₄H₁₀O₃: C, 74.33; H, 4.46. Found: C, 74.22; H, 4.40. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ cm⁻¹: 1730 (C=O), 1638, 1582 (C=C). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ): 273.5 (4.60), 296 (4.30) sh, 347 (4.03). NMR (CDCl₃) δ : 2.13 (3H, d, $J=1$ Hz, -CH=CRCH₃), 5.23 (1H, q, $J=1$ Hz, -CH=CRCH₃), 5.82 (1H, s), 6.33 (1H, d, $J=9.5$ Hz, C₃-H), 6.62 (1H, s), 7.37 (1H, s), 7.55 (1H, s), 7.74 (1H, d, $J=9.5$ Hz, C₄-H). Mass Spectrum m/e : 226 (M⁺; base peak).

Coumarin II (7) Fr. F₂ は benzene cyclohexane より再結晶を繰返し, 淡黄色針状晶, mp 140—145°, 17 mg (0.00014%) を得. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ cm⁻¹: 1716 (C=O), 1620, 1591, 1563 (C=C). NMR (CDCl₃) δ : 2.13 (3H, d, $J=1$ Hz, -CH=CRCH₃), 4.31 (3H, s, OCH₃), 5.25 (1H, q, $J=1$ Hz, -CH=CRCH₃), 5.83 (1H, s), 6.32 (1H, d, $J=9.5$ Hz, C₃-H), 6.62 (1H, s), 7.23 (1H, s), 7.71 (1H, d, $J=9.5$ Hz, C₄-H). Mass Spectrum m/e : 256 (M⁺; C₁₅H₁₂O₄; base peak).

Osthenol³⁾ (8) Fr. F₃ は benzene より再結晶を繰返し, 無色針状晶, mp 124—126°, 357 mg (0.0029%) を得. 本物質は osthenol の標品¹⁾ と比較の結果同定された.

Fr. F₄ の処理 Fr. F₄ は CHCl₃ に溶解し Kiesel gel H を用いてカラムクロマトグラフィーを行ない 0.5% MeOH·CHCl₃ にて展開して (R)-(−)-columbianetin³⁾ (4), 736 mg ならびに marmesin³⁾ (5), 1.009 g を得た.

Rutaretin Methyl Ether³⁾ (9) Fr. E₅ は CHCl₃ に溶解し Kiesel gel H を用いてカラムクロマトグラフィーを行ない 0.5% MeOH·CHCl₃ にて溶出し, 最初に溶出する marmesin³⁾ (5), 470 mg, を除去. ついで溶出する部分を benzene から再結晶を繰返して無色柱状晶, mp 145—147°, 440 mg を得. 本品は rutaretin methyl ether³⁾ (9) の標品¹⁾ と比較試験の結果同定された.

Arnottinin³⁾ (10) Fr. E₁ は少量の CHCl₃ を加えて得られる結晶を MeOH·benzene にて再結晶を繰返して, 無色針状晶, mp 193—195°, 123 mg を得. 本物質は前報¹⁾ にて報告した新クマリン arnottinin (10) の標品と比較し同一物質なることを確認した. なお本物質は Fr. C₄ よりも得られている. 換算合計収率 0.00171%.

地上部木質部の塩基性成分の抽出, 分離 1969 年 1 月小笠原諸島にて採集した本植物の幹の木質部 2.88 kg は中性成分検索時と同様処理して 5% AcOH 可溶部と不溶部とに分画する. この可溶部は NH₄OH アルカリ性とした後 CHCl₃ にて抽出する. CHCl₃ 層は 5% NaOH aq. にて抽出しフェノール性部分を分離する. CHCl₃ 層は無水 K₂CO₃ にて乾燥後溶媒を留去. 残渣 18.56 g (Fr. B) を得. 5% NaOH aq. 層は NH₄Cl を加えてふたたび NH₄OH アルカリ性とした後 CHCl₃ にて抽出. CHCl₃ 抽出液は乾燥 MgSO₄ にて乾燥後溶媒を留去して残渣 1.95 g (Fr. C) を得. 一方第 3 級型塩基を除去した水溶液はいまだに Meyer 試薬に陽性であるので, ふたたび AcOH 酸性にした後 NH₄-Reineckate 水溶液を加え, 生じる沈殿を濾取し, 完全に風乾して, base-reineckate (Fr. D) 18.77 g を得.

Fr. B の処理 Fr. B は cyclohexane·benzene の混液より再結晶し, 結晶部 Fr. G (5.58 g) と再結晶母液より得られる残渣 Fr. H (12.98 g) とに分画する. さらに Fr. H は benzene に溶解し Al₂O₃ を用いてカラムクロマトグラフィーを行ない benzene 溶出部, Fr. H₁ (0.317 g), ether および CHCl₃ 溶出部, Fr. H₂ (7.93 g), AcOEt 溶出部, Fr. H₃ (1.89 g) ならびに MeOH 溶出部に分画する.

Fr. G の処理 Fr. G は CHCl₃ に溶解し Kiesel gel H を用いてカラムクロマトグラフィーを行ない最初の部分より (R)-(−)-columbianetin³⁾ (4), 360 mg, marmesin³⁾ (5), 4.12 g, rutaretin methyl ether³⁾ (9), 260 mg, を得.

Dictamnine (11) Fr. H₁ は benzene に溶解し, SiO₂ を用いてカラムクロマトグラフィーを行ない benzene にて溶出する部分を hexane·ether にて再結晶を繰返して, 無色針状晶, mp 130—133°, 6 mg (0.00021%) を得. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ cm⁻¹: 3130, 3110 (furan CH), 1625, 1583, 1553, 1510 (arom. rings). Mass Spectrum m/e : 199 (M⁺). 本物質は dictamnine (11) の標品⁹⁾ と比較同定した.

Fr. H₂ の処理 Fr. H₂ は Fr. G と同様の処理をして (R)-(−)-columbianetin³⁾ (4), 1.74 g, marmesin³⁾ (5)

1.19 g, ならびに rutaretin methyl ether³⁾ (9), 2.65 g を得.

Arnottianin (12) Fr. H₃ は CHCl₃ に溶解し Kiesel gel H を用いカラムクロマトグラフィーを行なう. 0.5% MeOH·CHCl₃ にて展開し, 最初に溶出する油状物質を除いた後, 結晶化する部分を MeOH·benzene にて再結晶を繰返し, 無色柱状晶, mp 197—198°, 70 mg (0.0024%) を得る. *Anal.* Calcd. C₁₅H₁₆O₅: C, 65.21; H, 5.84. Found: C, 65.49; H, 5.81. IR $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ cm⁻¹: 3600 (OH), 1728 (C=O), 1621, 1572 (C=C). UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ): 250 (3.57), 260.5 (3.61), 329 (4.20). NMR (CDCl₃) δ : 1.41 (6H, s, 2×C-CH₃), 2.00 (1H, br. s, OH, 重水添加により消失), 2.82 (1H, dd, $J_1=16.6$ Hz, $J_2=6.0$ Hz, C₄'-H), 3.06 (1H, dd, $J_1=16.6$ Hz, $J_2=6.0$ Hz, C₄'-H), 3.86 (1H, t, $J=6.0$ Hz, C₃'-H), 3.93 (3H, s, OCH₃), 6.18 (1H, d, $J=9.4$ Hz, C₃-H), 6.90 (1H, s, C₅-H), 7.53 (1H, d, $J=9.4$ Hz, C₄-H). Mass Spectrum m/e : 276 (M⁺; 34.6%), 205 (M⁺-71; base peak). $[\alpha]_D^{17} \pm 0^\circ$ ($c=0.992$, CHCl₃).

Peucedanol Methyl Ether (14) 上記の Fr. H₃ の再カラムクロマトグラフィーにおいて溶出溶媒を 0.5% MeOH·CHCl₃ から 2% MeOH·CHCl₃ に変え, 最初溶出する少量の褐色油状物質を除き, その後に溶出する結晶性部分を MeOH·benzene より再結晶を繰返し, 無色微細針状晶, mp 136—138°, 75 mg (0.0026%) を得. *Anal.* Calcd. C₁₅H₁₈O₅: C, 64.73; H, 6.52. Found: C, 64.73; H, 6.46. IR $\nu_{\max}^{\text{EtOH}}$ cm⁻¹: 3270 (OH), 1733 (C=O), 1625, 1564 (C=C). UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ): 223.5 (4.25), 253.5 (3.63), 331.5 (4.15). NMR (CDCl₃) δ : 1.26 (3 H, s, C-CH₃), 1.30 (3H, s, C-CH₃), 2.32 (2H, s, 2×OH, D₂O 添加により消失), 2.50 (1H, dd, $J_1=13.6$ Hz, $J_2=10.2$ Hz, C₁'-H), 3.00 (1H, dd, $J_1=13.6$ Hz, $J_2=2.2$ Hz, C₁'-H), 3.62 (1H, dd, $J_1=10.2$ Hz, $J_2=2.2$ Hz, C₂'-H), 3.88 (3H, s, OCH₃), 6.18 (1H, d, $J=9$ Hz, C₃-H), 6.76 (1H, s, C₈-H), 7.30 (1H, s, C₅-H), 7.59 (1H, d, $J=9$ Hz, C₄-H). Mass Spectrum m/e : 278 (M⁺; 35.4%), 189 (M⁺-89; base peak). $[\alpha]_D^{25} + 68.7^\circ$ ($c=1.19$, EtOH). $[\alpha]_{589}^{25} + 81.8^\circ$ ($c=0.069$, MeOH). 本物質は秦より分与を受けた peucedanol methyl ether (14) の標品,⁸⁾ mp 142—144°, $[\alpha]_{589}^{25} + 110.0^\circ$ ($c=0.08$, MeOH) と比較同定した.

Robustine (15) Fr. C₁ を cyclohexane より再結晶を繰返し, 無色針状晶, mp 145—147°, 7 mg (0.00024%) を得. IR $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ cm⁻¹: 3300—3000 br. (OH). UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ): 246 (4.76), 315 (3.73), 330 (3.73). NMR (CDCl₃) δ : 4.42 (3H, s, OCH₃), 7.07 (1H, d, $J=3.0$ Hz, C₂-H), 7.15 (1H, dd, $J_1=8.0$ Hz, $J_2=1.4$ Hz, C₇-H), 7.32 (1H, diffused t, $J=8.0$ Hz, C₆-H), 7.62 (1H, d, $J=3.0$ Hz, C₃-H), 7.70 (1H, br. s, OH, D₂O 添加により消失), 7.73 (1H, dd, $J_1=8.0$ Hz, $J_2=1.4$ Hz, C₅-H). Mass Spectrum m/e : 215 (M⁺).

Methyl Robustine (γ -Fagarine) (16) 前項で得られた robustine (15), 27 mg を ether に溶解し CH₂N₂ にてメチル化. 反応終了後溶媒を留去し, 残渣を benzene·CHCl₃ (1:1) に溶解し SiO₂ を用いるカラムクロマトグラフィーにて精製. Cyclohexane にて再結晶を繰返して無色微細柱状晶, mp 134—136°, 6 mg を得. 本品は γ -fagarine (16) の標品⁹⁾ と比較試験を行なって同定した.

Psoralen (18) Fr. C₂ を benzene·cyclohexane より再結晶を繰返して無色針状晶, mp 163—164°, 24 mg (0.00083%) を得. *Anal.* Calcd. C₁₁H₆O₃: C, 70.97; H, 3.25. Found: C, 71.04; H, 3.49. IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 1730 (C=O), 1638, 1582 (C=C). NMR (CDCl₃) δ : 6.36 (1H, d, $J=9.5$ Hz, C₃-H), 6.82 (1H, d, $J=2.5$ Hz, C₄'-H), 7.44 (1H, s, C₈-H), 7.67 (1H, s, C₅-H), 7.72 (1H, d, $J=2.5$ Hz, C₅'-H), 7.79 (1H, d, $J=9.5$ Hz, C₄-H). Mass Spectrum m/e : 186 (M⁺; base peak). 本物質は秦より分与を受けた psoralen (18) (文献¹³⁾ 値 mp 161—163°) と比較試験を行なって同定した.

Haplopin (19) Fr. C₃ は cyclohexane·benzene より再結晶を繰返し無色プリズム晶, mp 209—210°, 76 mg (0.0026%) を得る. *Anal.* Calcd. C₁₃H₁₁O₄N: C, 63.67; H, 4.52; N, 5.71. Found: C, 64.03; H, 4.46; N, 5.85. IR $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ cm⁻¹: 3500—3100 (br.) (OH). UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ): 249.5 (4.92), 317 (3.89), 330 (3.89). NMR (CDCl₃) δ : 4.20 (3H, s, C₈-OCH₃), 4.40 (3H, s, C₄-OCH₃), 7.03 (1H, d, $J=2.8$ Hz, C₂-H), 7.15 (1H, d, $J=9.1$ Hz, C₆-H), 7.25 (1H, s, OH, D₂O 添加により消失), 7.57 (1H, d, $J=2.8$ Hz, C₃-H), 7.95 (1H, d, $J=9.1$ Hz, C₅-H). Mass Spectrum m/e : 245 (M⁺; base peak).

Ethyl Haplopin (7-Ethoxy-8-methoxydictamnine) (21) 上記 haplopin (19) 20 mg を dioxane 5 ml に溶解し, diazoethane の ether 溶液を加えて ethyl 化反応終了後減圧下溶媒を留去して残渣を preparative TLC [Kiesel gel G; CHCl₃: AcOEt: Et₂NH (150: 75: 2)] にて R_f ca. 0.4—0.5 の部分を集め CHCl₃ にて抽出. CHCl₃ 抽出液は溶媒を留去し残渣を cyclohexane·benzene にて再結晶を繰返して無色板状晶, mp 111—113°, 13 mg を得. IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 1619, 1581, 1550 (aromatic rings). NMR (CDCl₃) δ : 1.48 (3H, t, $J=7$ Hz, OCH₂CH₃), 4.08 (3H, s, C₈-OCH₃), 4.25 (2H, q, $J=7$ Hz, OCH₂CH₃), 4.38 (3H, s, C₄-OCH₃), 7.00 (1H, d, $J=2.8$ Hz, C₂-H), 7.17 (1H, d, $J=9.6$ Hz, C₆-H), 7.56 (1H, d, $J=2.8$ Hz, C₃-H), 7.95 (1H, d, $J=9.6$ Hz, C₅-H). Mass Spectrum m/e : 273 (M⁺; 37.0%), 244 (M⁺-29; base peak). 本物質は Ritchie より分与を受けた 7-ethoxy-8-methoxydictamnine (21) (文献¹³⁾ 値 mp 116—118°) と比較同定した.

Fr. C₄ の処理 Fr. C₄ より arnottinin, 21 mg を得るにとどまった.

Base II (22) Picrate 水溶性第四級型塩基を含有する base-Reineckate (Fr. B) は acetone に溶解し, 不溶物を自然ろ過にてろ去. Acetone 溶液に Ag₂SO₄ 5 g の飽和溶液ついで BaCl₂ 3.9 g の水溶液を加え, 暫時放置.

15) E. Späth, B.L. Marjunath, M. Pailer, H.S. Jois, *Ber.*, **69**, 1087 (1936).

後生成した沈殿を濾去。母液は石炭ガス気流中減圧下濃縮。残渣は水に溶解しポリアミドを用いたカラムクロマトグラフィーを行ない溶出液には 5% HCl aq. を数滴加え酸性とし減圧下乾固。残渣を極く少量の水に溶かしこれに Na-picrate の飽和水溶液を加え、生成した沈殿を傾斜にて分離して粗製 picrate を得。粗製 picrate はよく風乾後 acetone から再結晶を繰返し黄色柱状晶, mp 256—260°, 160 mg (0.0056%) を得る。Anal. Calcd. $C_{11}H_{16}O_2N \cdot C_6H_2O_7N_3$: C, 48.34; H, 4.30; N, 13.27. Found: C, 48.29; H, 4.26; N, 13.19. IR $\nu_{\max}^{\text{NaI}}$ cm^{-1} : 3180 (OH), 1568, 1333 (NO_2). IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3425, 3200 (OH), 1570, 1335 (NO_2).

6,7-Dihydroxy-2,2-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolinium (23) Picrate 文献¹⁶⁾の方法にしたがい市販の homoveratrylamine より合成した 6,7-dihydroxy-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline, 淡黄色板状晶, mp 220—221° (文献^{16b)} mp 221°) の 100 mg をとり, MeOH に溶解し小過剰の CH_3I を加え室温にて 5 hr 放置し, 減圧下 MeOH および CH_3I を留去。残渣を MeOH-acetone より再結晶を繰返して無色微細針状晶として, 6,7-dihydroxy-2,2-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolinium iodide, mp 238—242°, 120 mg を得。Anal. Calcd. $C_{12}H_{16}O_2NI$: C, 41.13; H, 5.02; N, 4.36. Found: C, 41.28; H, 5.06; N, 4.55. IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3470, 3400, 3300 (OH). NMR (D_2O) δ : 3.10 (2H, t, $J=6.0$ Hz, $2 \times \text{C}_1\text{-H}$), 3.18 (6H, s, $>\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$), 3.64 (2H, t, $J=6$ Hz, $2 \times \text{C}_3\text{-H}$), 4.41 (2H, s, $2 \times \text{C}_1\text{-H}$), 6.68 (1H, s, aromatic proton), 6.81 (1H, s, aromatic proton). ここに得られた iodide 50 mg を水に溶解し, Na-picrate の熱飽和溶液を加え析出した沈殿を傾斜にてとり, acetone- H_2O にて再結晶を繰返し, 黄色針状晶, mp 242—244°, 70 mg を得。Anal. Calcd. $C_{11}H_{16}O_2N \cdot C_6H_2O_7N_3$: C, 48.34; H, 4.30; N, 13.27. Found: C, 48.34; H, 4.32; N, 13.20. IR $\nu_{\max}^{\text{NaI}}$ cm^{-1} : 3435, 3100 (OH), 1562, 1366, 1343, 1335 (NO_2). 本品の一般物理学的性状ならびに IR は base II (22) picrate のそれらとは一致せず。

7,8-Dihydroxy-2,2-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolinium (24) Picrate i) 7,8-Dihydroxy-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline Hydrobromide—文献¹⁷⁾の方法にしたがい orthovanillin を出発原料として合成した油状の 7,8-dimethoxy-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline¹⁸⁾ [HCl 塩, 無色針状晶, mp 176—177° (文献値^{17b)} mp 173—174°], 820 mg を 48% HBr 100 ml に溶解し N_2 gas 気流中油浴上 120° で 5 hr 還流。反応終了後減圧下都市ガスを通じて濃縮乾固し, 残渣を EtOH より再結晶を繰返して, 7,8-dihydroxy-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline hydrobromide, 無色微細針状晶, mp 216—219°, 641 mg を得。Anal. Calcd. $C_{10}H_{13}O_2N \cdot \text{HBr}$: C, 46.17; H, 5.42; N, 5.38. Found: C, 45.99; H, 5.64; N, 5.47.

ii) 7,8-Dihydroxy-2,2-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolinium (24) Picrate—上記 HBr 塩 100 mg を acetone に懸濁しこれに $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 55 mg をできるだけ少量の水に溶解して加える。暫時攪拌後過剰の CH_3I を加え室温にて放置。析出物を濾去したのち母液を減圧下溶媒を留去, 残渣を MeOH-acetone より再結晶を繰返し, 7,8-dihydroxy-2,2-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolinium iodide, 無色プリズム晶, mp 238° (decomp.), 80 mg を得。Anal. Calcd. $C_{10}H_{13}O_2N \cdot \text{MeI}$: C, 41.13; H, 5.02; N, 4.36. Found: C, 41.06; H, 5.04; N, 4.30. IR $\nu_{\max}^{\text{NaI}}$ cm^{-1} : 3460, 3270 (OH). NMR (D_2O) δ : 3.16 (2H, t, $J=7$ Hz, $2 \times \text{C}_4\text{-H}$), 3.27 (6H, s, $>\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$), 3.66 (2H, t, $J=7$ Hz, $2 \times \text{C}_3\text{-H}$), 4.51 (2H, s, $2 \times \text{C}_1\text{-H}$), 6.79 (1H, d, $J=7.5$ Hz, aromatic proton), 6.96 (1H, d, $J=7.5$ Hz, aromatic proton). ここに得られた iodide 40 mg を水に溶かし, Na-picrate 熱飽和溶液を加え析出する沈殿を濾取し, 水洗後 EtOH より再結晶を繰返し橙黄色微細柱状晶, mp 181—184°, 30 mg を得。Anal. Calcd. $C_{11}H_{16}O_2N \cdot C_6H_2O_7N_3$: C, 48.34; H, 4.30; N, 13.27. Found: C, 48.33; H, 4.29; N, 13.34. IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3240 (OH), 1560, 1340 (NO_2). 本物質の一般物理学的性状ならびに IR は base II (22) picrate の IR と一致せず。

謝辞 本研究に際し peucedanol methyl ether ならびに psoralen の標品をいただいた大阪薬科大学 秦 清之教授, ならびに 7-ethoxy-8-methoxydictamnine の標品を分与していただいた Sydney 大学の E. Ritchie 教授に厚く感謝する。また前報¹⁾ならびに本報告に使用した植物の採集は本学 坂井進一郎教授ならびに相見則郎助教授の協力を得たものであり, 元素分析は本学中央分析室 大井田宏子薬学修士, NMR は菊池紀子薬学士, また質量分析は加藤美智子薬学士により施行されたものである。ここに記して謝意を表する。

さらに小笠原渡航ならびに植物採集に便宜を与えられた自治庁行政局振興課に御礼申し上げる。なお本研究の研究費の一部は昭和 46 年度科学研究費をあてた。

- 16) a) E. Späth, H. Epstein, *Ber.*, **59**, 2791 (1926); P.S. Buck, W.S. Ide, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2101 (1938); F.L. Pyman, *J. Chem. Soc.*, **95**, 1266 (1909); b) R.E. Davies, R.D. Haworth, B. Jones, A.H. Lamberton, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 191.
- 17) a) W.J. Gensler, K.T. Shamasunder, S. Marburung, *J. Org. Chem.*, **33**, 2861 (1968); b) G. Grethe, H.L. Lee, M.R. Uskokovic, A. Brossi, *Helv. Chim. Acta*, **53**, 874 (1970).
- 18) Brossi ら^{17b)} は本物質の確認に HCl 塩を用いているが, 本 HCl 塩は吸湿性であるので著者らは oxalate, 無色板状晶 (EtOH-ether より再結晶), mp 189.5—192° [Anal. Calcd. $C_{12}H_{17}O_2N (\text{COOH})_2$: C, 56.56; H, 6.44; N, 4.71. Found: C, 56.28; H, 6.44; N, 4.52] ならびに methiodide, 無色板状晶 (EtOH より再結晶), mp 188—189.5° [Anal. Calcd. $C_{12}H_{17}O_2N \cdot \text{CH}_3\text{I}$: C, 44.71; H, 5.77; N, 4.01. Found: C, 44.67; H, 5.82; N, 4.18] として確認した。