キツネノカミソリの成分¹⁾

高木修造, 山本正枝
武庫川女子大薬学部²⁾

On the Constituents of the Bulbs of *Lycoris sanguinea* MAXIM.¹⁾

SHUZO TAKAGI and MASATAKI YAMAKI

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Mukogawa Women's University²⁾

(Received November 14, 1973)

From the fresh bulbs of *Lycoris sanguinea* MAXIM., four known alkaloids, tazettine, haemanthamine, lycoramine, and haemanthidine, were isolated besides lycorine and galanthamine, and found to be identical with the respective authentic specimens. Lycoricidine, lycoricidinol, arolycoridine, arolycoridinol, β -sitosterol, methyl linoleate, and an unknown compound N-3, were also isolated. N-3, $C_{13}H_{19}O_3N$, mp 235°, contains one methylenedioxy and one amide groups, but no hydroxyl group. Based on the fact that its dihydro derivative was identical with XIV, N-3 was determined as 4,5-etheno-8,9-methylenedioxy-6-phenanthridone (XIII).

ひがんばな科植物の成分に関しては塩基についてくわしく研究されており, これまでに百五十種をこえる塩基が報告されている.³⁾ 著者らは chemotaxonomy の見地より以前よりひがんばな科植物について中性成分, 酸性成分および微量塩基をふくめた成分の検索を行っており, 今回はキツネノカミソリ *Lycoris sanguinea* MAXIM. について得た知見を報告する.

キツネノカミソリは通称マンジュシャゲと呼ばれるヒガンバナ *Lycoris radiata* HERB. と同属の多年草でヒガンバナに先立ち八月中旬に橙色の花をつける. またそのりん茎はヒガンバナと同様に民間において浮腫に用いられるといわれているが, その成分に関しては lycorine (I) と galanthamine (II) の二塩基が報告されているに過ぎない.⁴⁾ 今回著者らは標題植物を多量に入手する機会を得たのでその検索を行なった.

成分の分離は Chart 1 に示す過程を経て行なった. すなわち兵庫県神崎郡上小田において開花期八月に採集したりん茎を生のまま MeOH で抽出し減圧濃縮, 水性エキスを得る. このエキスを AcOEt 抽出し, これにつき常法により, 5% NaHCO₃, 2N HCl で順次抽出塩基部分, 酸性部分および中性部分に分画した. 各分画は実験の部にのべるごとく, それぞれシリカゲルを用いるカラムクロマトグラフィーを行なった結果, 塩基部分より七成分 (仮称 B-1—7), 酸性部分より四成分 (A-1—4) および中性部分より三成分 (N-1—3) を分離した.

まず塩基であるが B-1, B-2 は混融, 赤外吸収スペクトル (IR), 紫外外部吸収スペクトル (UV) および薄層クロマトグラフィー (TLC) により, すでに本植物より単離証明されている lycorine (I) および galanthamine (II) であった.

B-3 は mp 210° を示す無色柱状晶で, $C_{18}H_{21}O_5N$, 質量スペクトル (MS) (M^+ 331), UV $\lambda_{max}^{95\%EtOH}$ nm (log ϵ): 241, 293 (3.96, 3.90). IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 1130, 1035, 935 (OCH₂O) より tazettine (III) とかんがえられ, 標品 tazettine と比較の結果, 混融, IR および TLC により同定した.

B-4 は mp 200° の無色柱状晶で $C_{17}H_{19}O_4N$. MS (M^+ 301). UV $\lambda_{max}^{95\%EtOH}$ nm (log ϵ): 240, 290 (3.38, 3.50). IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 1130, 1030, 930 (OCH₂O) より haemanthamine (IV) と推定され, これを標品 haemanthamine と混融, IR および TLC により同定した.

1) 日本薬学会第 92 年々会, 大阪, 1972 年 4 月; 同第 93 年々会, 東京, 1973 年 4 月において報告.

2) Location: 4-16, Edagawa-cho, Nishinomiya-shi, Hyogo.

3) W.C. Wildmann, "The Alkaloids: Chemistry and Physiology," Vol. 6 and Vol. 11, ed. by R.H.F. Manske, Academic press, New York, N.Y.

4) 高木修造, 中村一江, 武庫川女子大紀要, 9, 3 (1961).

Chart 1

また B-5 は微量のため混融, TLC により標品 lycoramine (V) と比較した結果同定した。

B-7 は mp 189—190° を示す無色針状晶で $C_{17}H_{19}O_5N$. MS (M^+ 317). UV $\lambda_{max}^{95\%EtOH}$ nm (log ϵ): 240, 292 (4.14, 4.20). IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3350 (OH), 1030, 930, (OCH₂O) を示し, 核磁気共鳴スペクトル (NMR) より 1 個の methylenedioxy 基, 1 個の methoxy 基ならびに 2 個の aromatic proton, 2 個の olefinic proton および O-function のつけ根の proton 3 個の存在が明らかであることより, 本塩基は 6-hydroxycrinamine (VI) または haemanthidine (VII) と推定される. Boit⁵⁾ らは (VI) および (VII) を iodomethylate にしたのちアルカリ処理することにより criwelline (VIII) および tazettine (III) が得られることを報告している. 本塩基をこれにしたがい処理したところ得られた結晶は IR, TLC および混融において標品の tazettine と完全に一致した. また haemanthidine picrate と本塩基の picrate との混融において融点降下を示さないことより, B-7 は haemanthidine (VII) であることを確認した。

5) H.G. Boit, W. Stender, *Chem. Ber.*, **89**, 161 (1956).

B-6 は TLC により単一分離することができたが、量わずかのためフェノール性であることを認めたのみでこれ以上精査できなかった。以上の他 TLC において数種の塩基の存在が推定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成分も検索し得られなかった。

つぎに酸性部分であるがヒガンバナにおいて植物生長調整作用をもつ lycoricidinol (IX) と lycoricidine (X) が存在することを岡本ら⁶⁾が報告しており、これらの存在を予想して分離を行なった。

A-1 は mp 300° (decomp.) の無色針状晶で $C_{14}H_9O_5N$. MS (M^+ 271). UV $\lambda_{max}^{95\%EtOH}$ nm (log ϵ): 230, 257, 302, 338, 353 (4.61, 4.84, 4.24, 4.16, 4.17). IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3500, 3350 (OH), 1680 (CONH), 1030, 930 (OCH_2O). 塩化第二鉄反応陽性。NMR において 1 個の methylenedioxy 基および 4 個の aromatic proton の存在がみとめられることより、後にのべる lycoricidinol (IX) より脱水して得られる aro 体とかんがえ、(IX) を 5% HCl-MeOH 処理して得た arolycoricidinol (XI) と IR, UV および TLC を比較した結果確認同定した。

A-2 は mp 310—320° (decomp.) の無色針状晶で $C_{14}H_9O_4N$. MS (M^+ 255). UV $\lambda_{max}^{95\%EtOH}$ nm (log ϵ): 246, 283 (4.67, 4.25). IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3350 (OH), 1650 (CONH), 1035, 935 (OCH_2O). 塩化第二鉄反応陽性であることおよび NMR において methylenedioxy 基, 5 個の aromatic proton の存在がみとめられることより arolycoricidine (XII) であると推定し標品 arolycoricidine と IR, TLC を比較した結果同定した。

A-3 は mp 260—270° (decomp.) をしめす淡黄色針状晶で $C_{14}H_{13}O_4N$. MS (M^+ 307), UV $\lambda_{max}^{95\%EtOH}$ nm (log ϵ): 253, 304 (4.44, 4.08). IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3200 (OH), 1670 (CONH), 925 (OCH_2O). 塩化第二鉄反応陽性および NMR より lycoricidinol (IX) であるとかんがえ、標品 lycoricidinol と比較の結果混融, IR および TLC により同定した。また A-4 は上記 lycoricidinol との分離が困難で TLC により単一分離し混融, TLC で標品 lycoricidine と同定した。lycoricidinol および lycoricidine は酸処理により容易に aro 体にかかわること⁶⁾から A-1 および A-2 は分画または分離中に生成した artifacts とも考えられ、この点についてはなお検討の余地があると考え。以上の結果、酸性成分としてヒガンバナと同様に lycoricidinol および lycoricidine の存在を確認した。

ついで中性部分であるが N-1 は mp 138—140° の無色りん片状結晶で Liebermann-Burchard 反応陽性, $C_{29}H_{50}O$ より β -sitosterol と思われ標品 β -sitosterol と混融, IR, TLC およびガスクロマトグラフィー (GLC) により同定した。

N-2 は bp₁₅ 210° の無色油状物質で日光により徐々に着色する。MS (M^+ 294). IR $\nu_{max}^{CHCl_3}$ cm^{-1} : 1750, 1250 (ester) を示し, NMR において carbomethoxy 基, 4 個の olefinic proton がみとめられることから methyl linoleate と推定し, 標品 methyl linoleate と IR, NMR および GLC により同定した。

N-3 は mp 235° を示す無色針状晶で, $C_{16}H_9O_3N$. MS (M^+ 263). UV $\lambda_{max}^{95\%EtOH}$ nm (log ϵ): 247, 295, 330, 340, 360 (4.22, 4.14, 3.85, 3.85, 3.77). IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 1680 (CONH), 1035, 935 (OCH_2O). クロモトロブ酸-硫酸反応陽性。NMR において methylenedioxy 基, 2 個の olefinic proton, 5 個の aromatic proton がみとめられることより本物質に XIII 式を推定した。1937 年近藤ら⁷⁾は lycorine (I) を $POCl_3$ で脱水後 $K_3Fe(CN)_6$ 酸化することにより XIV を得ており、これは N-3 の dihydro 体に一致すると考え、N-3 を Raney-Ni 触媒で接触還元して dihydro 体とし、文献の方法により得た XIV と比較したところ混融, IR, UV および

6) T. Okamoto, Y. Torii, Y. Isogai, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **16**, 1860 (1968).

7) 近藤平三郎, 武田健一, 小寺勝美, 乙卯研, **5**, 14 (1954).

TLC において完全に一致した。したがって N-3 は 4,5-etheno-8,9-methylenedioxy-6-phenanthridone (XIII) であらわされるものであることが明らかになった。なお本物質は文献未記載の物質であり、この存在は biogenesis の見地からきわめて興味深いものである。以上中性部分の検索において β -sitosterol, methyl linoleate および N-3 を単離確認した。なおヒガンバナに比較的多量に見出されている中性成分 galloacetophenone trimethyl ether (XV) はキツネノカミソリにおいてはみとめられなかった。

実験の部⁸⁾

抽出および分画 (Chart 1)——キツネノカミソリのりん茎 (1971 年 8 月, 兵庫県神戸郡上小田にて採集) 80 kg を水洗後ミキサーでかゆ状とし MeOH を用い室温に一夜放置後遠心分離する (3 回)。ろ液を減圧下 MeOH を留去し水性エキスを得る。これを AcOEt で着色しなくなるまで抽出, AcOEt 層を常法により 5% NaHCO₃, 2N HCl で順次抽出。2N HCl 移行部は NaOH でアルカリ性にしたのち CHCl₃ 抽出, 水洗乾燥後減圧濃縮して塩基部分 9 g を, 5% NaHCO₃ 移行部は HCl で酸性にしたのち AcOEt 抽出, 水洗乾燥し減圧留去して酸性部分 6.2 g を得た。また AcOEt 層は水洗乾燥後減圧濃縮して中性部分 101 g を得た。

塩基の分離・精製 塩基部分 9 g に少量の CHCl₃ を加え可溶部と不溶部に分ける。不溶部は EtOH より数回再結晶を行ない, mp 273° の柱状晶 2 g (B-1) を得た。可溶部にはシリカゲル (SiO₂)⁹⁾ 30 g を加え, 減圧下 CHCl₃ を留去し乳鉢でよく混合して, benzene を用いて調製した SiO₂ (300 g) のカラム上に層積し, benzene, CHCl₃, AcOEt, MeOH で順次展開する。TLC¹⁰⁾ を用いて検討しながら塩基をふくむ AcOEt 溶出部 (B-3) および AcOEt-MeOH (1:1) 溶出部 (B-2, 4—7) を得た。両溶出部はさらに SiO₂, 展開溶媒として CHCl₃, CHCl₃-MeOH (30:1, 15:1, 10:1, 5:1, 1:1), MeOH を用いてクロマトを数回繰返した結果, B-2 29 mg, B-3 10 mg, B-4 20 mg, B-7 30 mg を得た。B-5 は B-2 と共存し微量のためクロマトおよび分別結晶で単離しがたいため TLC により分離を行なった (B-5 1 mg)。また B-6 も B-2, B-5 の溶出部に存在しており TLC により分離したが微量のため精査できなかった。以上の結果各結晶成分の収量は一見低いようであるが, B-3 をのぞいてすべて TLC において R_f 値が非常に近接しており分離が困難で純物質は少量しかえられなかったのである。各塩基の性状は下記のとおりである。

B-1 (Lycorine) (I) EtOH より再結晶。無色柱状晶。mp 273° (decomp.). $[\alpha]_D^{25} -40.4^\circ$ ($c=0.86$, pyridine). Anal. Calcd. C₁₆H₁₇O₄N: C, 66.89; H, 5.92; N, 4.87. Found: C, 67.25; H, 6.06; N, 4.73. UV $\lambda_{\max}^{95\% \text{ EtOH}}$ nm (log ϵ): 294 (3.60). 本塩基は lycorine の標品と混融, IR (KBr) で完全に一致。Picrate: 黄色板状晶 (EtOH). mp 207—209° (decomp.). Anal. Calcd. C₁₆H₁₇O₄N·C₆H₃O₇N₃: C, 50.96; H, 3.86; N, 10.81. Found: C, 51.23; H, 3.83; N, 10.87.

B-2 (Galanthamine) (II) Acetone より再結晶。無色柱状晶。mp 120°. $[\alpha]_D^{25} -132^\circ$ ($c=0.53$, CHCl₃). Anal. Calcd.: C, 71.08; H, 7.31; N, 4.87. Found: C, 70.85; H, 7.49; N, 4.83. UV $\lambda_{\max}^{95\% \text{ EtOH}}$ nm (log ϵ): 235 (4.27), 290 (3.77). Galanthamine の標品と混融, IR (KBr), TLC で同定。

B-3 (Tazettine) (III) Acetone より再結晶。無色柱状晶。mp 210°. $[\alpha]_D^{25} +166^\circ$ ($c=0.45$, CHCl₃). Anal. Calcd. C₁₈H₂₁O₅N: C, 65.25; H, 6.34; N, 4.22. Found: C, 65.56; H, 6.37; N, 4.17. Mass Spectrum¹¹⁾ m/e : 331 OCH₃

(M⁺), 316 (M-CH₃), 298 (M-CH₃, H₂O), 260 (M-CH₂=CHN(CH₃)₂), 247 (M-CH₂=CH-C=CH₂). UV $\lambda_{\max}^{95\% \text{ EtOH}}$ nm (log ϵ): 241 (3.96), 293 (3.90). IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3340 (OH), 1130, 1035, 935 (OCH₂O). Tazettine の標品と混融, IR (KBr), TLC で同定。Picrate: 黄色板状晶 (EtOH). mp 220—222° (decomp.). Anal. Calcd. C₁₈H₂₁O₅N·C₆H₃O₇N₃: C, 51.42; H, 4.28; N, 10.00. Found: C, 51.54; H, 4.31; N, 10.07.

B-4 (Haemanthamine) (IV) Acetone より再結晶。無色柱状晶。mp 200°. $[\alpha]_D^{25} +11.1^\circ$ ($c=0.50$, CHCl₃). Anal. Calcd. C₁₇H₁₉O₄N·1/4 H₂O: C, 66.77; H, 6.38; N, 4.58. Found: C, 67.70; H, 6.41; N, 4.62. Mass Spectrum m/e : 301 (M⁺), 269 (M-CH₃OH), 257 (M-CH₂=CHOH). UV $\lambda_{\max}^{95\% \text{ EtOH}}$ nm (log ϵ): 240 (3.38), 290 (3.50). IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3300—3000 (OH), 1130, 1030, 930 (OCH₂O). 標品 haemanthamine と混融, IR (KBr), TLC で同定。

B-5 (Lycoramine) (V) 無色針状晶。mp 115°. 少量のため標品 lycoramine と混融, TLC により同定。

B-6 は量僅少のため精査しなかった

B-7 (Haemanthidine) (VI) Acetone より再結晶。無色針状晶。mp 189—190°. $[\alpha]_D^{25} -24.4^\circ$ ($c=0.41$,

8) 融点は未補正。微量融点測定器 (柳本製作所) により測定。

9) カラムクロマトグラフィーの吸着剤として ワコーゲル C300 (和光) を使用。

10) 薄層クロマトグラフィーの吸着剤として Silica Gel G (Merck) を使用。Solvent: AcOEt-CHCl₃-MeOH (2:2:1), CHCl₃-MeOH (9:1), CHCl₃-MeOH-Et₂NH (92:3:5) を使用, I₂ の蒸気, Dragendorff 試薬ならびに 1% Ce(SO₄)₂ in 10% H₂SO₄ で発色, 検出。

11) Hitachi mass spectrometer RMU-6D により測定。

CHCl_3). *Anal.* Calcd. $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$: C, 64.35; H, 5.99; N, 4.41. Found: C, 64.06; H, 6.05; N, 4.40. Mass Spectrum m/e : 317 (M^+), 302 ($\text{M}-\text{CH}_3$), 300 ($\text{M}-\text{OH}$), 268 ($\text{M}-\text{CH}_2\text{OH}$, OH). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 240 (4.14), 292 (4.20). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3350 (OH), 1030, 930 (OCH_2O). NMR¹²⁾ (CDCl_3) δ : 3.35 (3H, s, OCH_3), 5.91 (2H, s, OCH_2O), 6.38 (2H, m, $\text{CH}=\text{CH}$), 6.80 (1H, C_{10} -aromatic proton), 6.83, 6.98 (1H, C_7 -aromatic proton), 5.06, 5.75 (1H, C_6 -proton), C_7 -H, C_6 -H が二つの component に現われるのは haemanthidine が C_6 -epimer の混合物であるためと報告されている.¹³⁾ Haemanthidine picrate の標品と本塩基の picrate の混融で融点降下を示さない。

B-7 より Tazettine への誘導 B-7 5 mg を MeOH 2 ml にとかし, MeI 0.5 ml を加え 3 時間還流後 MeOH を留去する. 残渣に水を加え $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 抽出し可溶部をとりぬく. 水層を NH_4OH アルカリ性とし, CHCl_3 抽出. CHCl_3 留去後残渣を benzene にとかし Al_2O_3 ¹⁴⁾ によるクロマトを行ない, benzene- AcOEt (9:1) で溶出してくる部分より mp 208—210°. 無色柱状晶 3 mg を得た. この結晶は IR (KBr), 混融, TLC により tazettine と完全に一致.

酸性部分の分離・精製 酸性部分は TLC (solvent: 5% $\text{MeOH}-\text{AcOEt}$) において 4 個のスポットを示し, A-1—3 は塩化第二鉄反応陽性であり, また UV 照射下において A-1, A-3 は黄色, A-2, A-4 は紫色の螢光を示す. A-3, A-4 がすでに岡本らにより報告されている lycoricidinol および lycoricidine に相当するものとかがえ分離精製を行なった. 酸性部分 6.2 g を SiO_2 20 g に吸着させ, SiO_2 (250 g), AcOEt で調製したカラムに層積し AcOEt , 3% $\text{MeOH}-\text{AcOEt}$, 5% $\text{MeOH}-\text{AcOEt}$, MeOH で順次溶出する. AcOEt 溶出部 (A-1, A-2) および 3% $\text{MeOH}-\text{AcOEt}$ 溶出部 (A-3, A-4) に結晶がみられる. それぞれにつき SiO_2 , CHCl_3 - AcOEt , $\text{AcOEt}-\text{MeOH}$ を用いて再クロマトを行ない, A-1 20 mg, A-2 20 mg および A-3 20 mg を得た. また A-4 は A-3 ときわめて分離しがたいため TLC による分離を行ない極微量を得た. それぞれの性状は下記のとおりである.

A-1 (Arolycoricidinol) (XI) EtOH より再結晶. mp 300° (decomp.). 無色針状晶. *Anal.* Calcd. $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_5\text{N} \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$: C, 61.33; H, 3.46; N, 5.05. Found: C, 61.12; H, 3.27; N, 4.64. Mass Spectrum m/e : 271 (M^+), 254 ($\text{M}-\text{OH}$). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 230 (4.61), 257 (4.84), 275 (sh), 302 (4.24), 338 (4.16), 353 (4.17). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3500, 3300 (OH), 1680 (CONH), 1030, 930 (OCH_2O). NMR (d_6 -DMSO) δ : 6.21 (2H, s, OCH_2O), 7.53 (1H, s, aromatic proton), 6.91—7.83 (3H, aromatic proton). 塩化第二鉄反応陽性. 本品は A-3 (lycoricidinol) 5 mg を 5% $\text{HCl}-\text{MeOH}$ にとかし 1 時間還流後 MeOH 留去して得た結晶 (arolycoricidinol) と IR (KBr), UV, TLC で完全に一致.

A-2 (Arolycoricine) (XII) EtOH より再結晶. 無色針状晶. mp 310—320° (decomp.). *Anal.* Calcd. $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$: C, 64.42; H, 3.48; N, 4.48. Found: C, 64.40; H, 3.37; N, 5.00. Mass Spectrum m/e : 255 (M^+). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 246 (4.67), 260 (sh), 283 (4.25). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3350 (OH), 1650 (CONH), 1035, 935 ($\text{O}-\text{CH}_2\text{O}$). NMR (d_6 -DMSO) δ : 6.26 (2H, s, OCH_2O), 7.70 (1H, s, aromatic proton), 8.05 (1H, s, aromatic proton), 7.01—8.30 (3H, aromatic proton). 標品 arolycoricine と IR (KBr), TLC で同定.

A-3 (Lycoricidinol) (IX) H_2O より再結晶. 淡黄色針状晶. mp 260° (decomp.). *Anal.* Calcd. $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$: C, 53.72; H, 4.19; N, 4.48. Found: C, 53.68; H, 4.07; N, 4.56. Mass Spectrum m/e : 307 (M^+), 271 ($\text{M}-\text{H}_2\text{O} \times 2$), 247 ($\text{M}-\frac{\text{H}}{\text{HO}} > \text{C} < \frac{\text{H}}{\text{OH}}$). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 253 (4.44), 304 (4.08). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3200 (OH), 1670 (CONH), 925 (OCH_2O). NMR (d_6 -DMSO) δ : 6.23 (2H, s, OCH_2O), 6.30 (1H, m, $=\text{CH}$), 7.00 (1H, s, aromatic proton). 塩化第二鉄反応陽性. 標品 lycoricidinol と混融, IR (KBr), TLC で同定.

A-4 (Lycoricidine) (X) mp 210° (decomp.). 微量のため標品 lycoricidine と混融, TLC で同定.

中性部分の分離・精製 中性部分 101 g を SiO_2 (1 kg), n -hexane, benzene, CHCl_3 , AcOEt , MeOH を用いてクロマトを行なう. Benzene 溶出部は黄色油状物質よりなり, SiO_2 , n -hexane で再クロマトを行ない TLC で単一の部分を集め, 減圧蒸留により精製し N-2 30 g を得た. CHCl_3 溶出部はさらに SiO_2 , benzene, CHCl_3 , CHCl_3 - MeOH を用いて再クロマトを行ない N-1 3.8 g と N-3 10 mg を得た.

N-1 (β -Sitosterol)¹⁵⁾ n -Hexane より再結晶. 無色りん片状晶. mp 139—140°. *Anal.* Calcd. $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$: C, 80.55; H, 12.03. Found: C, 80.83; H, 12.22. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ cm^{-1} : 3400—3200 (OH). Liebermann-Burchard 反応陽性. 標品 β -sitosterol と混融, IR (Nujol), GLC¹⁶⁾ で同定. Acetate: 無色針状晶 (MeOH). mp 127°. *Anal.* Calcd. $\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{O}_2$: C, 81.57; H, 11.40. Found: C, 81.32; H, 11.78.

N-2 (Methyl Linoleate) 無色油状物質, bp₁₅ 210°. Mass Spectrum m/e : 294 (M^+), 263 ($\text{M}-\text{OCH}_3$), 262 ($\text{M}-\text{COCH}_3$). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ cm^{-1} : 1750, 1250, 1170 (ester). NMR (CDCl_3) δ : 3.69 (3H, s, COOCH_3), 5.40 (4H, m,

12) Varian A-60 spectrometer (内部基準: tetramethylsilane) で測定.

13) R.W. King, C.F. Murphy and W.C. Wildman, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4912 (1965).

14) Aluminium oxide, standard (Merck) を使用.

15) GLC により少量の campesterol, stigmasterol をふくむ.

16) Shimadzu GC-4BMPF (column: 1.5% SE-30, 3 mm $\times$ 1.5 m) を使用.

olefinic proton). 標品 methyl linoleate と IR (Nujol), NMR, GLC より同定.

N-3 (XIII) MeOH より再結晶. 無色針状晶. mp 235°. *Anal.* Calcd. $C_{16}H_{19}O_3N$: C, 73.00; H, 3.42; N, 5.32. Found: C, 73.30; H, 3.71; N, 5.03. Mass Spectrum m/e : 263 (M^+). UV $\lambda_{\text{max}}^{95\%EtOH}$ nm (log ϵ): 247 (4.22), 295 (4.14), 330 (3.85), 340 (3.85), 360 (3.77). IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 1680 (CONH), 1030, 935 (OCH_2O). NMR ($CDCl_3$) δ : 6.15 (2H, s, OCH_2O), 6.88 (1H, d, $J=4$ Hz., olefinic proton), 7.65 (1H, s, aromatic proton), 7.98 (1H, s, aromatic proton), 8.05 (1H, d, $J=4$ Hz., olefinic proton), 7.33—7.91 (3H, aromatic proton). Dihydro N-3: N-3 5 mg を MeOH 10 ml にとかし Raney-Ni を触媒として接触還元, 無色針状晶を得た. mp 210° (MeOH). UV $\lambda_{\text{max}}^{95\%EtOH}$ nm (log ϵ): 230 (sh), 243 (4.32), 252 (4.27), 276 (3.97), 303 (3.66), 315 (3.59), 328 (3.40), 343 (3.38). IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 1640 (CONH), 930 (OCH_2O). 本品は近藤らの方法により製した (XIV) と混融, UV, IR (KBr), TLC において完全に一致.

謝辞 本研究にあたり貴重な標品をご分与頂いた東京大学薬学部 岡本敏彦教授 (lycoricidine, lycoricidinol, arolycoricidine), 本学 上尾庄次郎教授 (haemanthidine picrate) に深謝いたします. また mass spectrum を測定していただいた日立那珂工場, NMR を担当された本学 上裕和輔博士, IR, UV ならびに元素分析を担当された坂本敦子氏に感謝いたします.