

本研究に使用した原料植物は故花田延平氏の採集, D. T. von Flooton 博士の鑑定によったものであり深謝致します。また *d*-corydine の標品を分与下さった Manske 博士に厚くお礼申し上げます。さらに NMR スペクトルを測定下さった本学 新宮徹朗博士, 元素分析を担当された本学元素分析センターの方々にお礼致します。

京都大学薬学部

薬学雑誌
YAKUGAKU ZASSHI
87 (7) 881 ~ 882 (1967)

UDC 547.94 : 582.675.4

鉛
版
刷

富田真雄, 古川 宏：防已科植物アルカロイド研究(第233報^{*1})*Tinomisium petiolare* MIERS のアルカロイド

Masao Tomita and Hiroshi Furukawa : Studies on the Alkaloids of
Menispermaceae Plants. CCXXXIII.*¹ Alkaloids
of *Tinomisium petiolare* MIERS.

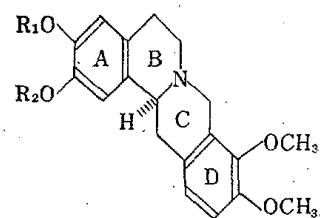
(Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University^{*2})

Examination of the basic components of Bornean *Tinomisium petiolare* MIERS (Menispermaceae) afforded *l*-isocorypalmine (I) which was isolated and identified.

(Received October 6, 1966)

ボルネオ地方において採集したツヅラフジ科植物 *Tinomisium petiolare* MIERS の塩基性成分について検索し, protoberberine 型塩基 isocorypalmine (I) を単離証明したので報告する。すなわち原料植物を実験の部に詳述するごとく処理して得たフェノール性塩基部より m.p. 219~222°(decomp.), $[\alpha]_D -370^\circ$ (ピリジン) の無色針状結晶を得た。本塩基の分析値は $C_{20}H_{23}O_4N$ に一致し, その紫外吸収 (UV) スペクトルは 285 m μ (log ϵ 3.70) に極大吸収を示し, アルカリの添加により bathochromic shift が観察されるが, Gibbs 試薬に陰性である。また本塩基の核磁気共鳴 (NMR) スペクトル^{*3}は 6.15 τ に 3 個の methoxy 基に相当する signal を有するが, methylimino 基の存在は認められない。また aromatic proton 領域は 3.39 τ に 1 個の proton, 3.17 τ に 3 個の proton に対応する singlet が見られる。つぎに本塩基をジアゾメタンで O-methyl 化すると メタノールより m.p. 141~142°, $[\alpha]_D -272^\circ$ (エタノール) の無色骰子状結晶を得, この O-methyl 化体が tetrahydropalmatine (II) であることを, その IR (クロロホルム), NMR スペクトルを標品のそれらと比較し同定した。

さらに今回得た塩基はそのマス・スペクトル^{*4}において m/e 164 に base peak, および m/e 149 に強い peak を示し, したがって本塩基のフェノール性水酸基は A 環に存在することが明らかとなった。¹⁾ そこですでに天然より知られている isocorypalmine (I), および corypalmine (III) とその NMR スペクトルを比較の結果, *dl*-isocorypalmine (tetrahydrocolumbamine) (I) と完全に一致することを認め, したがって今回得た塩基は *l*-isocorypalmine (I) であることを確認した。^{*5}

I : $R_1=CH_3, R_2=H$ II : $R_1, R_2=CH_3$ III : $R_1=H, R_2=CH_3$

*¹ 第 232 報. 富田, 古川, 池田 : 本誌, 87, 880 (1967).

*² Sakyo-ku, Kyoto.

*³ Varian A-60 spectrometer で測定. 溶媒 : $CDCl_3$, chemical shift は TMS を内部基準とした τ 値.

*⁴ Hitachi Mass Spectrometer RMU-6D で測定.

*⁵ 今回得た塩基 *l*-isocorypalmine の IR (Nujol) スペクトルは *dl*-isocorypalmine のそれと一致した.

1) M. Ohashi, J. M. Wilson, H. Budzikiewicz, M. Shamima, W. A. Slusarchyk, C. Djerassi : J. Am. Chem. Soc., 85, 2807 (1963).

鉛
版
刷

なお今回得た塩基, *l*-isocorypalmine (I) の性状はかつて Schmutz²⁾ が *Xylopi* *discreta* (L. Fil.) SPRAGUE et HUTCHINS より単離した塩基 discretinine (m.p. 212~214°, $[\alpha]_D -371^\circ$ (ピリジン)) と類似している. discretinine の構造に関しては, その O-メチル化体が *l*-tetrahydropalmatine (II) に一致することが知られているが, その1個のフェノール性水酸基の位置については証明されていない. そこで今回得た *l*-isocorypalmine (I) と discretinine の標品を直接比較の結果, そのマス・スペクトルは酷似しているが, 混融により融点降下を認め, IR (Nujol) も全く異なることを認めた. したがって discretinine の構造は, そのマス・スペクトルからフェノール性水酸基は A 環に存在していることが明らかであるため, その構造は III (*l*-corypalmine) で表わされるものと考えられる.*6

実 験 の 部

塩基の抽出, 分離 原料植物 *Tinomiscium petiolare* MIBBS (ボルネオ地方において採集) を常法によりエタノールエキスとする. ついでエキスを希塩酸に溶解, 不溶物を除去. 酸性溶液をエーテルと振盪し, 中性部除去. 酸性水層を NH_4OH アルカリ性とし, エーテル抽出. エーテル層は水洗, 無水 Na_2SO_4 で乾燥溶媒留去. 結晶析出. (*l*-isocorypalmine (I)). 結晶分離母液は精査せず.

***l*-Isocorypalmine (I)** CHCl_3 より再結晶. 無色針状結晶. m.p. 219~222°(decomp.). $[\alpha]_D^{25} -370^\circ$ ($c=0.50$, pyridine). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 285 m μ ($\log \epsilon$ 3.70). アルカリの添加により bathochromic shift. Gibbs 試薬に陰性. NMR signals: 6.15 τ (9H, $3 \times \text{OCH}_3$); 3.31 (1H), 3.17 τ (3H) (aromatic-H). MS m/e 341 (M^+) 176, 164 (base peak), 149, $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$ Anal. Calcd.: C, 70.36; H, 6.79. Found: C, 70.09; H, 6.89. IR (Nujol), NMR は *dl*-isocorypalmine (tetrahydrocolumbamine) (I) と完全に一致.

O-Methylisocorypalmine (*l*-tetrahydropalmatine) (II) *l*-isocorypalmine (I) 28 mg. を MeOH 3 ml. に懸濁. nitrosomethylurea 2 g. を分解して得た CH_2N_2 のエーテル溶液 15 ml. を加え室温に1夜放置. 常法により処理し非フェノール性塩基部を得る. 25 mg. MeOH より無色骰子状結晶. m.p. 141~142°. $[\alpha]_D^{25} -272^\circ$ ($c=0.33$, EtOH). IR (CHCl_3), NMR は *dl*-tetrahydropalmatine (II) に完全に一致.

本研究に際し原料植物を採集いただいた故花田延平氏, 植物を鑑定していただいた D. T. von Flooton 博士, discretinine の標品を恵みいただいた Schmutz 博士に深謝致します. また NMR を測定いただいた本学 新宮徹朗博士, マス・スペクトルを測定下さった本学 井深俊郎博士, 元素分析を担当された本学元素分析センターの方々にお礼申し上げます.

京都大学薬学部

*6 discretinine の IR (Nujol) は *dl*-corypalmine (III) (tetrahydrojatrorrhizine) のそれとは一致しなかった. なおサンプルが CHCl_3 に難溶のため溶液中での IR の比較は行なわなかった. また, *l*-corypalmine のサンプルとの比較は行なっていない.

2) J. Schmutz: Helv. Chim. Acta, 42, 335 (1959).