

Corydalis 属植物の中性成分について¹⁾

谷 千秋, 高尾檐雄, 永倉直敬, 西庄重次郎, 岩佐衣子
神戸女子薬科大学²⁾

Neutral Components of The Genus *Corydalis*¹⁾

CHIAKI TANI, NARAO TAKAO, NAOTAKA NAGAKURA,
JUJIRO NISHIJO and KINUKO IWASA
Kobe Women's College of Pharmacy²⁾

(Received June 4, 1970)

Neutral substances in plants of the Genus *Corydalis* (*C. pallida* var. *tenuis* YATABE, *C. incisa* PERS., and *C. platycarpa* MAKINO) were examined and two kinds of aliphatic alcohol, compd. A, mp 82.5—83°, and compd. B, mp 89—89.5°, were isolated as common components.

Compd. A was found to be identical with nonacosan-10-ol, $C_{19}H_{39}CH(OH)C_9H_{19}$, from its mass spectrum and some degradation reactions of its ketoxime. Compd. B was identified with hentriacontan-1-ol, $C_{31}H_{63}OH$, from its infrared spectrum and mass spectrum of its trimethylsilyl ether.

従来, *Corydalis* 属植物に含まれる塩基性成分については数多くの研究があるが, その中性成分については未だ報告されていない。

著者らは *Corydalis* 属植物のうち, ムラサキケマン *Corydalis incisa* PERS., ミヤマキケマン *C. pallida* var. *tenuis* YATABE, キケマン *C. platycarpa* MAKINO の塩基性成分研究³⁾ のかわらその中性成分についても検索した。

その結果, 前記 3 植物に共通な中性成分を単離したので報告する。

ミヤマキケマンを熱時 MeOH で抽出し, 冷時析出するロウ状物質をろ取し, acetone より再結晶をくり返し, さらにシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し, compd. A mp 82.5—83° および compd. B mp 89—89.5° を得た。

ここに得た compd. A および compd. B はムラサキケマン, キケマンより得た物質とその infrared (IR) spectrum⁴⁾ およびガスクロマトグラフィー⁵⁾ によりそれぞれ同一物であることを確認した。

Compd. A は元素分析値および mass spectrum (MS)⁶⁾ ($M^+ m/e$ 424) から $C_{29}H_{60}O$ なる組成式を有する。その IR spectrum は水酸基の吸収を有し, Ac_2O -pyridine にてアセチル化すると acetate mp 45.5—46° を与える。

Compd. A の MS (Fig. 1) は m/e 406 (M^+-H_2O), m/e 297 ($M^+-C_9H_{19}$), m/e 159 ($M^+-C_{19}H_{39}$) に peak が現われその fragmentation pattern から二級アルコールである nonacosan-10-ol と推定されたが, 標品を入手できず, 直接比較同定できなかったので文献⁷⁾ の方法により分解反応に付し, その構造を確認した。

Compd. A を Chart 1 に示すごとく CrO_3 -pyridine で酸化し, 得られた ketone 体を $NH_2OH \cdot HCl$ により

1) 第 19 回日本薬学会近畿支部総会で発表, 大阪, 1969 年 10 月。

2) Location: Motoyama-cho, Higashinada-ku, Kobe.

3) 谷 千秋, 高尾檐雄, 薬誌, 82, 594 (1962); *idem, ibid.*, 82, 598 (1962); 谷 千秋, 今西 勇, 西庄重次郎, *ibid.*, 90, 407 (1970)。

4) IR spectrum は特に記さないかぎり Nujol 法にて測定。

5) 島津製 GC-4APTF を使用。Column: 3% OV-101, 4 mm × 1.5 m; column temp. 258°, injection temp. 260°, detector oven temp. 258°. Carrier gas: N_2 , 50 ml/min.

6) 日立製 RMU-6D で測定, イオン化電圧, 70 eV。

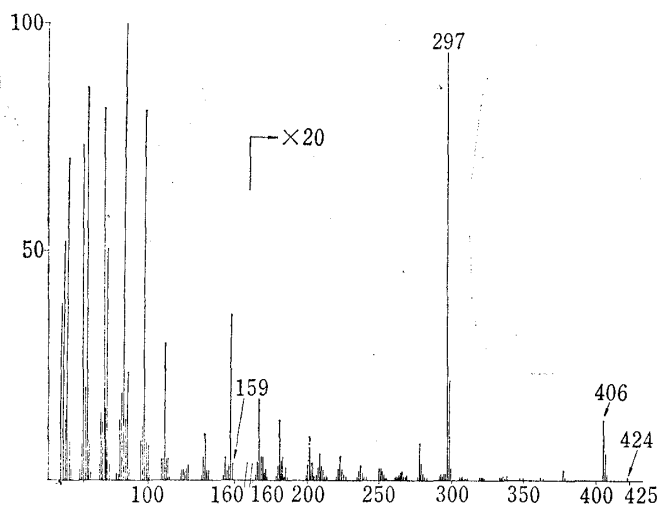


Fig. 1. The Mass Spectrum of Nonacosan-10-ol

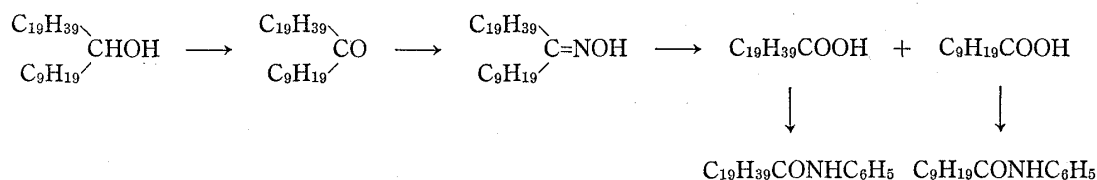


Chart 1

Compd. B は元素分析およびその trimethylsilyl ether の MS (M^+ , m/e 524) より $\text{C}_{31}\text{H}_{64}\text{O}$ なる組成式を有する。IR spectrum は水酸基の吸収を示し, Ac_2O -pyridine にてアセチル化すれば acetate mp $69-70.5^\circ$ を与える。

Compd. B の KBr および solid film での IR spectrum は $1500-650\text{ cm}^{-1}$ の範囲内において文献記載の hentriacontan-1-ol のデータ⁸⁾ と一致した。

すなわち compd. B は hentriacontan-1-ol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{29}\text{CH}_2\text{OH}$ である。

Nonacosan-10-ol はリンゴの果皮, ヒノキおよびサワラなど広く植物界に分布する⁷⁾ が, hentriacontan-1-ol は現在までにインド産の数種の植物に含有されていることが報告⁹⁾ されているのみである。

両者とも *Corydalis* 属植物から得られたのは今回がはじめてである。

実験の部¹⁰⁾

Compd. A および Compd. B の抽出分離 昭和 42 年 5 月兵庫県養父郡で採集し乾燥したミヤマキケマン 1.9 kg を細切し朝比奈式抽出装置で熱時 MeOH 27 liter で抽出し, 冷時析出するロウ状物質を汙取し汙液は約 $\frac{1}{10}$ 量に減圧濃縮し, 析出するロウ状物質はさきに汙取したものと合して acetone により再結晶をくり返し, mp $75-82^\circ$ の粗結晶 8.6 g を得。この粗結晶 1 g に対してシリカゲル 30 g (Kieselgel, Merck 製, $2.8 \times 14\text{ cm}$) を充填剤とし, CHCl_3 を展開溶媒としてカラムクロマトグラフィーにより精製。はじめに compd. A ついで compd. B が溶出する。キケマン (産地: 兵庫県養父郡大屋町), ムラサキケマン (産地: 京都近郊) からのも, 同様な操作により compd. A および compd. B が得られた¹¹⁾

7) 刈米達夫, 上田博之, 薬誌, **79**, 47 (1959).

8) M. Tasumi, T. Shimanouchi, A. Watanabe, Goto, *Spectrochim. Acta*, **20**, 629 (1964).

9) M.C. Sheth, C.M. Desai, *Science and Culture* (India), **20**, 243 (1954); N.M. Khanna, *Indian J. Pharm.*, **16**, 110 (1954); R.K. Japta, V. Mahadevan, *ibid.*, **29**, 152 (1967); Jai S. Tandon, K.P. Agarwal, *Indian J. Chem.*, **4**, 545 (1966).

10) 融点は未補正。

11) ムラサキケマン: compd. A 0.017%, compd. B 0.0002% の収量で得。キケマン: compd. A 0.034%, compd. B 0.01% の収量で得。

Compd. A: CHCl_3 より再結晶. mp 82.5—83°. 3.75 g を得. IR spectrum: 3320, 3220 cm^{-1} . Anal. Calcd. $\text{C}_{29}\text{H}_{60}\text{O}$: C, 81.99; H, 14.24. Found: C, 81.83; H, 14.05.

Compd. A のアセチル化 Compd. A 100 mg を pyridine 4 ml, Ac_2O 2 ml に溶解し, 30 分間水浴上で加温, 冷後氷水 30 ml に注ぎ析出する結晶を濾取. 水洗後 MeOH より再結晶し, mp 45.5—46° の結晶 60 mg を得. Anal. Calcd. $\text{C}_{31}\text{H}_{62}\text{O}_2$: C, 79.76; H, 13.39. Found: C, 79.61; H, 13.23.

Beckmann 転位 Compd. A を AcOH 中 CrO_3 で酸化して nonacosan-10-one¹²⁾ $\text{C}_{29}\text{H}_{58}\text{O}$, mp 75.5—76° とし, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ で ketoxime⁷⁾ $\text{C}_{29}\text{H}_{59}\text{ON}$, mp 51.5—52° とする. この ketoxime 270 mg をポリリン酸 10 g に溶解し 135—145° で 15 分間加熱. 冷後反応液を水 50 ml に注ぎ, 析出する結晶を濾取. 水洗後 30% KOH/水性アルコールに溶解し, 14 時間還流して加水分解. 溶媒を留去し, 残渣は水に溶解, CHCl_3 で未反応物質を洗浄後, 塩酸酸性として, AcOEt で抽出, 無水 Na_2SO_4 で乾燥. 溶媒を留去後希アルコールより再結晶. 結晶部と母液部にわけ. 結晶部は, acetone より再結晶をくり返して mp 73—73.5° の結晶 25 mg を得. *n*-Eicosanoic acid $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{COOH}$ の標品と混融して融点降下を示さず, IR spectrum も完全に一致した. Anal. Calcd. $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$: C, 76.86; H, 12.90. Found: C, 76.87; H, 12.77. この carboxylic acid 25 mg と aniline 1 ml を封管中 200° に 7 時間加熱, 酸性および塩基性部を除き, 希アルコールより再結晶すると mp 91—91.5° の結晶 11 mg を得. これをシリカゲルクロマトグラフィ [Kieselgel, Merck 製, 5 g (9×1.3 cm), solvent: CHCl_3] を行ないさらにアルコールより再結晶すると mp 98—98.5° の結晶 4 mg を得. *n*-Eicosanoic acid anilide $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{CONHC}_6\text{H}_5$ の標品 (mp 98—99°) と混融して融点降下を示さず, IR spectrum も完全に一致した. Anal. Calcd. $\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{ON}$: C, 80.56; H, 11.70. Found: C, 80.43; H, 11.50.

n-Eicosanoic acid の再結晶母液は溶媒を留去後 aniline 1 ml と封管中 200—220° に 4 時間加熱, 酸性および塩基性部を除き, 希アルコールより再結晶し, mp 61.5—62° の結晶 20 mg を得. *n*-Decanoic acid anilide $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CONHC}_6\text{H}_5$ の標品 (mp 66—66.5°) と混融して融点降下を示さず, IR spectrum も完全に一致した. Anal. Calcd. $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{ON}$: C, 77.68; H, 10.19; N, 5.66. Found: C, 77.75; H, 10.54; N, 5.69.

Compd. B: CHCl_3 より再結晶. mp 89—89.5° 160 mg を得. IR spectrum: 3275 cm^{-1} Anal. Calcd. $\text{C}_{31}\text{H}_{64}\text{O}$: C, 82.22; H, 14.25. Found: C, 82.10; H, 14.03.

Compd. B のアセチル化 Compd. B 35 mg を pyridine 2 ml, Ac_2O 1 ml に加熱溶解し, 水浴で 30 分間加温する. 冷後氷水に注ぎ析出する結晶を濾取. 水洗後, MeOH より再結晶すれば mp 69—70.5° の結晶 21 mg を得. Anal. Calcd. $\text{C}_{33}\text{H}_{66}\text{O}_2$: C, 80.09; H, 13.44. Found: C, 79.90; H, 13.25.

Compd. B の Trimethylsilylether 化 Compd. B を abs. benzene に溶解, N,O -bis(trimethylsilyl)acetamide 1 ml を加え 1 時間加熱, 溶媒を留去後, *n*-hexane 可溶部を減圧蒸留. ロウ状物質を得.

謝辞 MS を測定していただいた京大薬学部 加藤旭氏, 元素分析を担当していただいた本学元素分析室 高尾佐知子氏に感謝します.

12) H.R. Bentley, J.A. Henry, D.S. Irvine, D. Mukerji, F.S. Spring, *J. Chem. Soc.*, 1955, 596.