

**ジテルペン類** i) **Enmein** ジテルペン画分をシリカゲル 30 g.—CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>—acetone (9 : 1→8 : 2→7 : 3→6 : 4)→acetone クロマトにかけ、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>—acetone (8 : 2→7 : 3) で溶出する部分を n-hexane および MeOH で結晶化させ、これを EtOH で再結晶。m.p. 289~303°(decomp.) の柱状晶 170 mg. を得る。IR cm<sup>-1</sup> (KBr): 3450, 1775, 1710, 1645. UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  m $\mu$  (ε): 233.5 (6220). NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N): 1.07, 1.34 (各 1H, broad, C-3-H), 4.37, 4.60 (各 1H, AB type, J=9.0 c.p.s.), 5.28, 5.98 (各 1H, singlet, C-17-H<sub>2</sub>), 5.90 (1H, singlet, C-6-H), 5.43 (1H, multiplet, C-1-H). C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub> Anal. Calcd.: C, 66.28; H, 7.23. Found: C, 66.35; H, 7.51. クロバナヒキオコシの葉よりすでに単離されている enmein と直接比較により、また IR, UV, NMR の完全な一致から enmein と確認。

ii) **Oridonin** 上記クロマトで CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>—acetone (7 : 3→6 : 4) で溶出するとき enmein と Rf 値を異にする少量の画分を n-hexane, MeOH で処理して TLC で one spot の m.p. 237~241° の針状晶 13 mg. を得た。MeOH で再結晶。m.p. 244~246° の針状晶 2 mg. を得た。IR cm<sup>-1</sup> (KBr): 3450, 3250, 1705, 1645. UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  m $\mu$  (ε): 238.5 (10200). NMR (pyridine): 1.13, 1.29 (各 1H, triplet, J=8.0 c.p.s., C-1-H), 4.31 (1H, doublets of doublet, J=10.0, 7.0 c.p.s., C-6-H), 4.39, 4.82 (各 1H, AB type, J=10.0 c.p.s.) 5.35 (1H, singlet, C-14-H), 5.53, 6.31 (各 1H, singlet, C-17-H<sub>2</sub>). Mass spectrum (m/e): 364 (M<sup>+</sup>) (C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub> Calcd.: 364). 葉より単離された構造既知の oridonin, m.p. 244~247°, と混融、融点降下を示さず、IR, UV, mass spectrum はすべて標品のそれらと一致。

終わりに本研究において抽出に御協力いただいた日本商事株式会社, oleanolic acid, ursolic acid とそれらの各種誘導体および  $\beta$ -sitosterol の標品を御提供下さった京都大学薬学部 井上博之教授, stigmasterol の標品をいただいた武庫川女子大学薬学部 新田あや助教授に深謝する。また NMR 測定は京都大学薬学部 新宮徹朗博士、マススペクトルは同 加藤 旭氏、元素分析は同元素分析センターの諸氏にお願いした。ここに感謝する。

京都大学化学研究所

[薬 学 雜 誌]  
YAKUGAKU ZASSHI  
87 (9) 1153 ~ 1155 (1967)

UDC 581.18 : 582.972

藤田栄一, 角 昭久: サツマイナモリ *Ophiorrhiza japonica* Bl. の成分研究<sup>\*1</sup>

Eiichi Fujita and Akihisa Sumi: Studies on the  
Constituents of *Ophiorrhiza japonica* Bl.

(Institute of Chemical Research, Kyoto University<sup>\*2</sup>)

An attempt was made to investigate the ethereal extract of *Ophiorrhiza japonica* Bl. and harman (II), friedelin (III) and  $\beta$ -sitosterol were isolated. The methanolic extract gave also harman (II) as a sole alkaloid.

(Received May 29, 1967)

サツマイナモリ *Ophiorrhiza japonica* Bl. はアカネ科 (Rubiaceae) に属する常緑の多年生草本で房総半島から西のわが国の暖地に分布する。最近同じくアカネ科の植物であるタニワタリノキ *Nauclea orientalis* L. の成分の研究を行ない発表した<sup>1)</sup> が、今回近縁のサツマイナモリ入手したのでこの成分を検索した。

まず植物の全草を風乾し、これをエーテルで抽出し、抽出液を常法により塩基性部、酸性部、中性部に分離した。塩基性部は中性アルミナを用いてカラムクロマトグラフィーを行ない得られた結晶をエーテルから再結晶して精製すると m.p. 234~238°, [α]<sub>D</sub> ± 0° の無色柱状結晶となる。本物質は C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> の分子式を有し、その紫外外部吸収 (UV) スペクトルは非常に特徴的で、 $\beta$ -carboline (I) のそれ<sup>2,3)</sup> に極めて類似する。また核磁気共鳴

\*1 日本薬学会第87年年会 (1967年4月8日、京都) 発表。

\*2 Daigaku-machi, Takatsuki, Osaka-fu.

1) E. Fujita, T. Fujita, T. Suzuki: Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 投稿中

2) G. R. Clemo, D. G. I. Felton: J. Chem. Soc., 1951, 671; 1952, 1658.

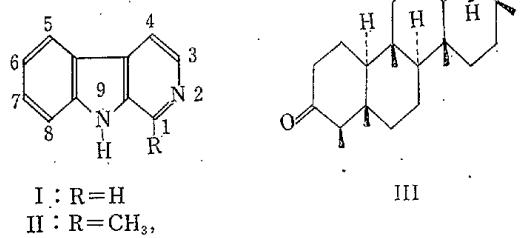
3) I. D. Spenser: J. Chem. Soc., 1956, 3659.

(NMR)<sup>\*3</sup> スペクトルにおいて 1 個の二重結合上のメチルプロトンのシグナルが 2.82 に singlet としてあらわれ、NH のプロトンシグナルが 9.08 にブロードなシグナルとしてあらわれる以外に、<sup>15</sup>N 原子核上のプロトン 6 個のシグナルが 7.30~8.50 の領域にあらわれる。これらのデーターを検討の結果、本物質は harman (II) であると推定されるに至った。そこで標品と比較の結果、本物質が harman そのものにほかならないことが確認された。

中性部はシリカゲルを用いてのカラムクロマトグラフィーにより分離精製し m.p. 259° の結晶と m.p. 138~139° の結晶を得た。前者は IR スペクトルにおいて 1715 cm<sup>-1</sup> にカルボニルの強い吸収がみられ、マススペクトルを測定の結果、C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O の分子式を有することがわかった。また NMR スペクトル上、8 個のメチル基に相当するプロトンシグナルがあらわれるが、そのうち 1 個は doublet となってあらわれる。ベンゼンを加える

と独特の溶媒効果<sup>\*4</sup> がみられ、上述の doublet のシグナルが 0.89 から 0.85 にシフトするのが観察された。これらの知見を考察して、本物質は friedelin (III) と推定されたので、標品と直接比較の結果、同一物であることが確認された。後者は組成ならびに諸性質が β-sitosterol のそれらによく一致するので、これも標品と直接比較し同定された。

酸性部の画分については今回は検討しなかったが、さらに将来原料植物が入手できれば検討を加えたい。



I : R=H

II : R=CH<sub>3</sub>,

III

で抽出してエキスを製し、これについてアルカロイドの検索を行なったが、エーテル抽出の際と同様、harman を分離したほかには、副塩基の存在を認めなかった。なお第 4 級塩基は Mayer 試葉によって検するにその存在が認められなかった。

## 実 験 の 部

**サツマイナモリのエーテル抽出** 1966年 8月、鹿児島県下で採集したサツマイナモリの乾燥全草 3 kg. をエーテル 20 L. で 3 回冷浸し、そのエーテル溶液 60 L. を 6 L. に濃縮、いったん沪過後沪液を 10% AcOH aq., 5% NaHCO<sub>3</sub> aq., 2N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> で順次抽出し、塩基性部、強酸性部、中酸性部を分離した。上記の処理後のエーテル溶液は無水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥後、溶媒を蒸発させ、弱酸性部を含む中性部 25 g. を得た。酢酸水溶液は NH<sub>4</sub>OH アルカリ性とした後 CHCl<sub>3</sub> で抽出、無水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥、濃縮して粗塩基 0.75 g. を得た。強酸性部、中酸性部はおのおの塩酸酸性にした後、AcOEt で抽出し抽出液を濃縮、乾燥後溶媒を除去して、それぞれ 0.22, 3.44 g. の残渣を得た。

**Harman (II)** 粗塩基<sup>\*4</sup> 0.75 g. を中性アルミナのカラムを用い CHCl<sub>3</sub> を溶媒としてクロマトグラフィーで精製した後、得られた結晶をエーテルで 1 回再結晶すると m.p. 228~230° の結晶 (150 mg.) となる。さらに再結晶を繰返すと m.p. 234~238° となった。C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> Anal. Calcd. : C, 79.09; H, 5.53; N, 15.38. Found : C, 78.86; H, 5.88; N, 15.67. UV λ<sub>max</sub><sup>EtOH</sup> μm (log ε) : 235 (4.62), 240 (4.61), 250 (4.42), 284 (4.02) (shoulder), 288 (4.26), 335 (3.70), 350 (3.73). IR ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup> : 1630, 1610, 1570, 1510. NMR (δ) : 2.82 (3H, singlet), 7.82, 8.37 (each 1H, doublet, J=5.4 c.p.s., C-4-H, C-3-H), 8.12 (1H, doublet, J=7.4 c.p.s., C-5-H), 7.30~7.65 (3H, aromatic H), 9.08 (1H, broad, >N-H). harman の標品と混融して融点低下なく、また両者の IR スペクトルは完全に一致した。

**Friedelin (III) と β-sitosterol** 上述の中性部 25 g. をシリカゲルクロマトグラフィー (Mallinckrodt のシリカゲル 500 g., 溶媒 : C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>→CHCl<sub>3</sub>→CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>) にかけて精製する。5% CHCl<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> による溶出分 1.5 g. をさらにシリカゲル (40 g.) のカラム上 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> を用いてクロマトにかけると薄層クロマトグラム (シリカゲル、展開溶媒 : CHCl<sub>3</sub>) 上ほぼ単一スポットを示す部分 0.7 g. を得る。これを石油ベンジンに溶解、冷所に放置すると無色結晶 (43 mg.) m.p. 212~222° が得られる。石油ベンジンで再結晶を重ね、m.p. 259° の無色針状結晶

\*3 NMR はすべて Varian Associate Recording Spectrometer A-60 により CDCl<sub>3</sub> 溶液中で測定し、Chemical shift は tetramethylsilane を内部基準として δ value で表示した。

\*4 薄層クロマトグラフィー (Woelm 中性アルミナ, CHCl<sub>3</sub>-MeOH (50:1)) で検するにほぼ単一スポット。

4) N. S. Bhacca, D. H. Williams : "Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry," 163 (1964), Holden-Day, Inc., San Francisco.

5) J. Ronayne, D. H. Williams : Chem. Comm., 1966, 712.

(21 mg.)を得た。 $C_{30}H_{50}O$ ,  $M^+$  426. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1715. NMR ( $\delta$ ): 0.73, 0.88, 0.96, 1.06, 1.18 (each 3H, singlet,  $>\text{C}-\text{CH}_3$ ), 1.01 (6 H, singlet,  $2 \times \text{C}-\text{CH}_3$ ), 0.89 (3H, doublet,  $J=6.6$  c.p.s.,  $>\text{CH}-\text{CH}_3$ ). NMR  $\text{CDCl}_3 + \text{C}_6\text{H}_6$  ( $\delta$ ): 0.85 (3H, doublet,  $J=6.6$  c.p.s.,  $>\text{CH}-\text{CH}_3$ ). friedelin の標品と混融して融点降下せず, IR, NMR も一致, またガスクロマトグラフィー\*5 でも同一保持時間 (13 min.) を示した。

50%  $\text{CHCl}_3-\text{C}_6\text{H}_6$  以後の溶出液を濃縮すると途中から無色結晶が析出する。濃縮を中止して冷所に放置し析出した結晶を沪取, MeOH より再結晶して m.p. 138~139° の針状結晶 (217 mg.)を得た。 $\beta$ -sitosterol の標品と混融ならびに IR の比較により同定した。

**MeOH エキスから Harman (II) の分離** 上述の  $\text{Et}_2\text{O}$  抽出の残渣 1 kg. を MeOH 10 L. で 3 回温浸し, その抽出液を濃縮して得たエキスに 10% AcOH aq. 7.5 L. を加え, 室温で 2 日間放置し, ときどきかきまぜる。つぎに上澄液を集め, 残渣にはさらに 10% AcOH aq. 7 L. を加え 2 日間放置する。酢酸液をエーテルとふり, 中性酸性部を除去した後, 水層を  $\text{NH}_4\text{OH}$  アルカリ性にして  $\text{CHCl}_3$  で抽出した。抽出液を芒硝で乾燥し, 溶媒を除去すると粗塩基\*4 1.5 g.を得た。上述と同様に処理して純 harman 417 mg.を得た。水層は HCl 酸性下 Mayer 試薬で陰性を示した。

原料植物の採集と鑑定をしていただいた鹿児島大学農学部 初島住彦教授, harman の標品を分与された Dr. Willmar Schwabe GnbH の D. Kloss 博士, Institute for Drug Research and Control, Warszawa の B. Borkowski 教授, friedelin の標品を分与された京大薬学部 上裕和輔博士に感謝する。また NMR を測定された京大 新宮徹朗博士, マススペクトルを測定された京大 加藤 旭氏, ならびに元素分析を実施された京大元素分析センターの諸氏に謝意を表する。

京都大学化学研究所

\*5 装置: 島津 GC-IC. 検出器: FID. 測定条件: カラム: 0.75 m.  $\times$  4 mm. i.d.; 捻体: chomosorb W; 固定相液: SE-30 1.5 wt. %; カラム温度: 230°; 検出器温度: 280°; 試料導入口温度: 265°; キャリガス ( $N_2$ ) 圧: 0.9 kg./cm<sup>2</sup>.