

分担研究報告書

分担研究課題 無承認無許可医薬品の調査・分析に関する研究  
研究分担者 国立医薬品食品衛生研究所生薬部 室長 丸山卓郎

健康食品中から見出された新規 ED 治療薬類縁体の文献調査について

強壯用健康食品中に ED 治療薬類縁体が混入され、このものを原因とすると考えられる健康被害が発生していることや、近年では、インターネットを介して ED 治療薬を購入するケースもあることから、健康食品中からの単離が報告されている新規 ED 治療薬類縁体について文献調査を行った。その結果、2015 年以降、韓国、台湾、米国、シンガポールの 4 カ国から、計 10 化合物が報告されており、その内訳は、9 化合物が *tadalafil* 誘導体、残り 1 化合物は、*sildenafil* 誘導体であった。各化合物の構造式、 $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR データを図表にまとめた。

A. 研究目的

近年、健康食品に無承認無許可医薬品が含まれ、このものが原因と思われる健康被害が多数、発生している。瘦身用を標榜した健康食品への食欲抑制剤や下剤及びその作用を有する生薬の混入や、強壯用を謳った健康食品への ED (erectile dysfunction) 治療薬及びその類似化合物の混入などがその代表例であり、このような製品を摂取し、頭痛、嘔吐、動悸などの症状を訴える事例や重篤な場合には、死に至ったケースもある。厚生労働省では、昭和 46 年の薬務局長通知、「無承認無許可医薬品の指導取り締まりについて」を順次、改定し、「医薬品の範囲に関する基準」を提示するとともに、監視業務を強化している。その結果、瘦身用製品への医薬品成分の混入は激減し、強壯用製品についても、店頭販売のものから検出されるケースは、少なくなっている。その一方で、インターネットを介して販売される強壯用製品からは、依然として ED 治療薬及びそれらの類縁体が検出されている。また、近年では健康食品ではなく、ED 治療薬そのものをインターネットにより購入する場合も多くあり、これらの製品の品質についても注意する必要がある。

国内の市場品から新規の ED 治療薬類縁体

が報告されるケースは無くなっているが、その背景には、試験機関が近年の危険ドラッグ対策強化に忙殺されていた側面も推察される。実際、海外では、依然として様々な新規化合物が報告されている。

インターネットの普及により、情報、流通のグローバル化が進む現在、海外での有害事例は、多くの場合、いずれ日本国内でも発生することが予期される。そこで本研究では、そのような事態に備え、海外において新規に流通が報告された ED 治療薬類縁体の文献検索を行った。

B. 研究方法

Google Scholar を用い、"sildenafil" / "vardenafil" / "tadalafil" と "dietary supplement" でコンビネーション検索し、2015 年以降の報告を抽出した。また、国立医薬品食品衛生研究所安全情報部が発信する「食品安全情報」における Rapid Alert System for Food and Feed (RASFF) についても、2015 年以降のものを確認した。

C. 研究結果と考察

Google Scholar による検索結果を Table 1 にまとめた。2015 年以降に新規に報告された

ED 治療薬類縁体は、10 化合物であり、その内訳は、sildenafil タイプが、1 種、残りの 9 種は、tadalafil タイプであり、vardenafil タイプのものは、認められなかった。国別では、韓国が 5 化合物、台湾が 3 化合物、米国が 2 化合物、シンガポールが 1 化合物であった。一方、RASFF に報告があった化合物は、9 化合物であり、このうち、8 化合物は、sildenafil タイプ、残りは、tadalafil であった (Table 2)。これらはいずれも既に論文報告されているものであった。新規に報告された ED 治療薬類縁体、10 化合物の構造式、精密質量値、 $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ -NMR データを Fig. 1-10 及び Table 3-11 にまとめた。

#### D. 結論

検索エンジンを用い、2015 年以降に健康食品中からの単離が報告された ED 治療薬類縁体を調査した。その結果、4 カ国から、計 10 化合物が報告されており、その内、9 化合物は、tadalafil の類縁体であった。

#### E. 研究発表

##### 1. 論文発表

なし

##### 2. 学会発表

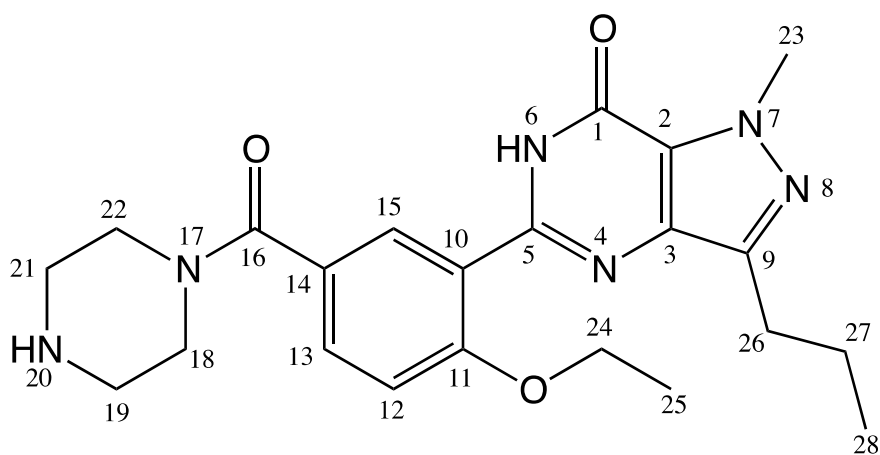
なし

Table 1 2015 年以降に報告された新規 ED 治療薬類縁体

No.	Compound name	Compound type	Exact mass	Country	Reference
1	Desethylcarbodenafil	Sildenafil	424.2223	Taiwan	Food Additives & Contaminants: Part A, DOI: 10.1080/19440049.2016.1236402 (online available)
2	<i>N</i> -Phenylpropenyltadalafil	Tadalafil	504.1798	Taiwan	Food Additives & Contaminants: Part A, 33:2, 179–185 (2016) (online available)
3	<i>N</i> -Cyclopentylnortadalafil	Tadalafil	443.1845	Singapore Korea	J. Pharm. Biomed. Anal., 118, 235–241 (2016) (online available) J. Pharm. Biomed. Anal., 123, 1–9 (2016) (online available)
4	Bisprecyclopentyltadalafil	Tadalafil	865.3323	Korea	J. Pharm. Biomed. Anal., 123, 1–9 (2016) (online available)
5	2-Hydroxyethylnortadalafil	Tadalafil	419.1481	USA	J. Pharm. Biomed. Anal., 103, 99–103 (2015)
6	Chloropropanoylpretadalafil	Tadalafil	440.1139	USA	J. Pharm. Biomed. Anal., 128, 360–366 (2016) (online available)
7	<i>Trans</i> -Bisprehomotadalafil	Tadalafil	825.3010	Korea	J. Pharm. Biomed. Anal., 115, 352–358 (2015) (online available)
8	Bisprenortadalafil	Tadalafil	735.2435	Korea	Food Additives & Contaminants: Part A, 33:6, 945–952 (2016) (online available)
9	Homotadalafil	Tadalafil	403.1532	Korea	J. Pharm. Biomed. Anal., 103, 80–84 (2015) J. Pharm. Biomed. Anal., 115, 352–358 (2015) (online available)
10	Dipropylaminopretadalafil	Tadalafil	491.2420	Taiwan	Food Additives & Contaminants: Part A, 33:6, 953–958 (2016) (online available)

Table 2 2015 年以降に RASFF に報告された ED 治療薬類縁体

No.	Compound name	Compound type	Vol.	Date
1	dimethylsildenafil	sildenafil	2015/No.1	2015.01.07
			2016/No.20	2016.09.28
2	dithiodesmethylcarbodenafil	sildenafil	2015/No.9	2015.04.28
			2016/No.16	2016.08.03
3	desmethylcarbodenafil	sildenafil	2015/No.9	2015.04.28
			2016/No.16	2016.08.03
4	carbodenafil	sildenafil	2015/No.9	2015.04.28
5	thiosildenafil?	sildenafil	2015/No.18	2015.09.02
			2015/No.19	2015.09.16
			2016/No.12	2016.06.08
			2016/No.12	2016.06.08
6	sildenafil	sildenafil	2016/No.20	2016.09.28
			2016/No.20	2016.09.28
7	tadarafil	tadalafil	2016/No.12	2016.06.08
8	thiodimethylsildenafil	sildenafil	2016/No.20	2016.09.28
9	thiosildenafil	sildenafil	2016/No.20	2016.09.28



desethylcarbodenafil

exact mass: 424.2223

Fig. 1 Chemical structure of desethylcarbodenafil

Table 3 NMR data of desethylcarbodenafil  
(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz for <sup>1</sup>H, 125 MHz for <sup>13</sup>C)

No.	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$
1	-	153.6
2	-	124.2
3	-	137.9
5	-	148.9
9	-	144.9
10	-	122.5
11	-	157.2
12	7.17 (1H, <i>d</i> , <i>J</i> =8.7 Hz)	112.4
13	7.50 (1H, <i>dd</i> , <i>J</i> =8.7, 2.3 Hz)	130.8
14	-	127.8
15	7.63 (1H, <i>d</i> , <i>J</i> =2.3 Hz)	129.7
16	-	168.1
18/22	3.42 (4H, br <i>s</i> )	-*
19/21	2.68 (4H, br <i>s</i> )	45.7
23	4.14 (3H, <i>s</i> )	37.8
24	4.16 (2H, <i>q</i> , <i>J</i> =7.0 Hz)	64.3
25	1.32 (3H, <i>t</i> , <i>J</i> =7.0 Hz)	14.4
26	2.76 (2H, <i>t</i> , <i>J</i> =7.4 Hz)	27.1
27	1.72 (2H, <i>q</i> , <i>J</i> =7.4 Hz)	21.7
28	0.92 (3H, <i>t</i> , <i>J</i> =7.4 Hz)	13.8
6-NH	11.9 (1H, br <i>s</i> )	-
20-NH	-	-

\*: Signals are missing.

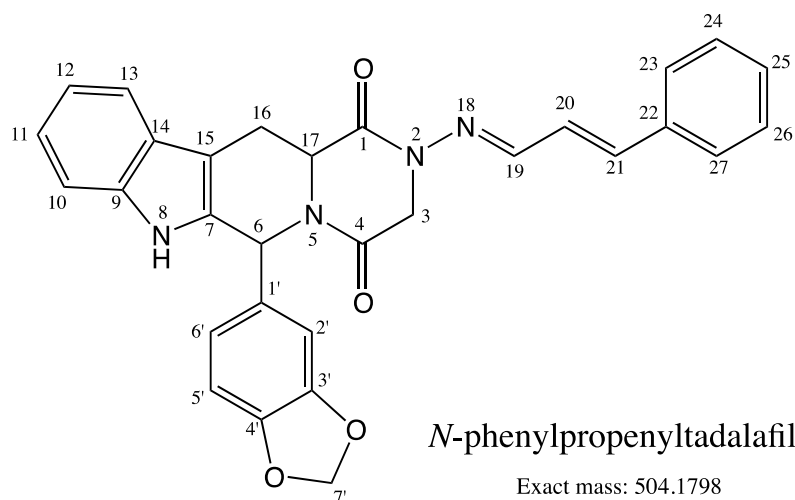


Fig. 2 Chemical structure of *N*-phenylpropenyltadalafil

Table 4 NMR data of *N*-phenylpropenyltadalafil  
(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz for <sup>1</sup>H, 125 MHz for <sup>13</sup>C)

No.	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$
1	-	163.6
3	4.45 (2H, <i>q</i> )	49.7
4	-	165.5
6	6.16 (1H, <i>s</i> )	55.6
7	-	133.9
9	-	136.3
10	7.29 (1H, <i>d</i> , $J=7.8$ Hz)	111.3
11	7.05 (1H, <i>d</i> , $J=7.8$ Hz)	121.3
12	6.99 (1H, <i>d</i> , $J=7.8$ Hz)	118.9
13	7.55 (1H, <i>d</i> , $J=7.8$ Hz)	118.2
14	-	125.8
15	-	104.7
16	3.09 (1H, <i>ddd</i> , $J=15.6, 11.6, 1.0$ Hz) 3.58 (1H, <i>dd</i> , $J=15.6, 4.5$ Hz)	23.3
17	4.60 (1H, <i>dd</i> , $J=11.6, 4.5$ Hz)	56.0
19	8.23 (1H, <i>d</i> , $J=8.5$ Hz)	150.7
20	7.09 (1H, <i>d</i> , $J=16.0$ Hz)	125.5
21	7.15 (1H, <i>d</i> , $J=16.0$ Hz)	141.1
22	-	135.8
23,27	7.62 (2H, <i>d</i> , $J=7.2$ Hz)	127.3
24,26	7.39 (2H, <i>t</i> , $J=7.2$ Hz)	128.9
25	7.33 (1H, <i>t</i> , $J=7.2$ Hz)	129.1
1'	-	136.9
2'	6.90 (1H, <i>d</i> , $J=1.7$ Hz)	107.0
3'	-	147.2
4'	-	146.2
5'	6.76 (1H, <i>d</i> , $J=8.1$ Hz)	108.0
6'	6.82 (1H, <i>dd</i> , $J=8.1, 1.7$ Hz)	119.4
7'	5.90 (2H, <i>dd</i> , $J=3.8$ Hz)	100.9
8-NH	11.0 (1H, <i>s</i> )	-

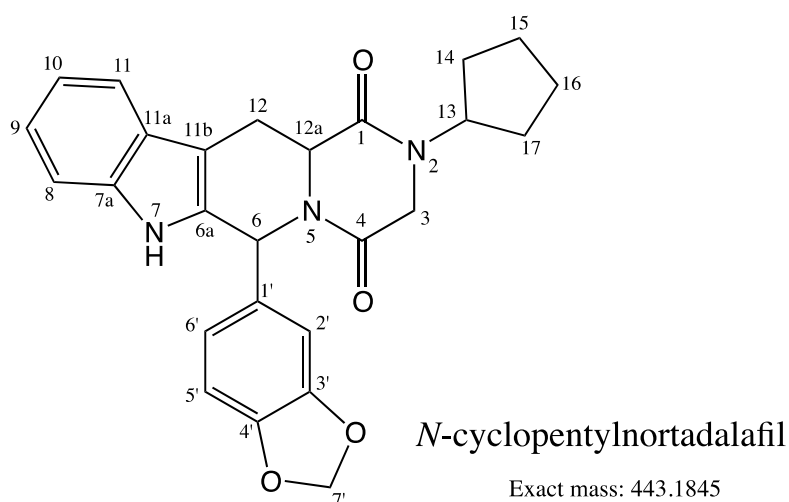
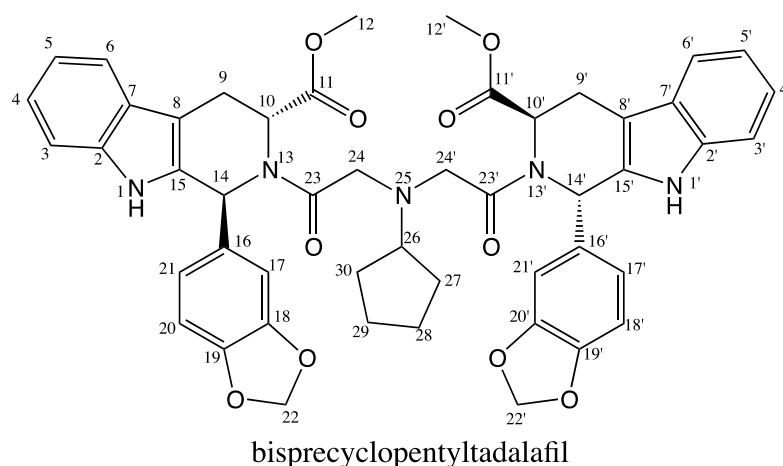


Fig. 3 Chemical structure of *N*-cyclopentylnortadalafil

Table 5 NMR data of *N*-cyclopentylnortadalafil  
(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz for <sup>1</sup>H, 125 MHz for <sup>13</sup>C)

No.	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$
1	-	166.9
3	3.84 (1H, <i>d</i> , <i>J</i> =17.0 Hz) 4.11 (1H, <i>d</i> , <i>J</i> =17.0 Hz)	45.2
4	-	167.5
6	6.18 (1H, <i>s</i> )	54.7
6a	-	136.6
7	11.09 (1H, <i>s</i> )	-
7a	-	136.1
8	7.31 (1H, <i>d</i> , <i>J</i> =8.0 Hz)	111.3
9	7.06 (1H, <i>t</i> , <i>J</i> =7.0 Hz)	121.2
10	6.99 (1H, <i>t</i> , <i>J</i> =7.0 Hz)	118.9
11	7.54 (1H, <i>d</i> , <i>J</i> =8.0 Hz)	118.1
11a	-	125.7
11b	-	104.6
12	2.97 (1H, <i>dd</i> , <i>J</i> =15.5, 11.5 Hz) 3.47 (1H, <i>dd</i> , <i>J</i> =15.5, 5.0 Hz)	22.4
12a	4.42 (1H, <i>dd</i> , <i>J</i> =11.5, 5.0 Hz)	55.4
1'	-	133.8
2'	6.82 (1H, <i>d</i> )	106.7
3'	-	147.1
4'	-	146.1
5'	6.78 (1H, <i>d</i> , <i>J</i> =8.0 Hz)	108.0
6'	6.72 (1H, <i>dd</i> , <i>J</i> =8.0, 1.5 Hz)	119.0
7'	5.92 (2H, <i>s</i> )	100.9
13	4.80 (1H, <i>q</i> )	53.6
14/17	1.76 (2H, <i>br m</i> ); 1.52 (2H, <i>br m</i> )	28.2
15/16	1.68 (2H, <i>br m</i> ); 1.54 (2H, <i>br m</i> )	23.9



Exact mass: 865.3323

Fig. 4 Chemical structure of bisprecyclopentyltadalafil

Table 6 NMR data of bisprecyclopentyltadalafil  
(CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz for <sup>1</sup>H, 150 MHz for <sup>13</sup>C)

No.	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$
1, (1')	9.90 (2H, s, NH-1, 1')	-
2, (2')	-	136.8
3, (3')	7.34 (2H, d, $J=7.9$ Hz)	111.1
4, (4')	7.11 (2H, t, $J=7.3$ Hz)	121.6
5, (5')	7.05 (2H, t, $J=7.4$ Hz)	118.9
6, (6')	7.55 (2H, d, $J=7.6$ Hz)	118.1
7, (7')	-	126.6
8, (8')	-	107.3
9, (9')	9b, 9'b: 3.60 (2H, br d, $J=15.9$ Hz)	21.1
10, (10')	6.15 (2H, s)	51.7
11, (11')	-	171.3
12, (12')	H-9a, 9'a, 12, 12' overlapped: 3.16-3.09 (8H, m)	51.2
13, (13')	-	-
14, (14')	6.89 (2H, s)	50.9
15, (15')	-	130.6
16, (16')	-	134.5
17, (17')	6.84 (2H, s)	109.7
18, (18')	-	147.3
19, (19')	-	146.9
20, (20')	6.68 (2H, d, $J=7.9$ Hz)	107.1
21, (21')	6.52 (2H, d, $J=7.7$ Hz)	122.6
22, (22')	5.93 (4H, d, $J=4.4$ Hz)	101.0
23, (23')	-	170.7
24, (24')	24a, 24'a: 3.52-3.50 (2H, m) 24b, 24'b: 3.95 (2H, br s)	56.1
25	-	-
26	3.35 (1H, br s)	63.9
27, 30, 28, 29	H-27b, 30b overlapped: 1.79 (2H, br s) H28a,b, 29a,b, 27a, 30a overlapped: 1.64-1.41 (6H, m)	26.3 (C-27, 30), 23.5, 23.4 (C-28, 29)

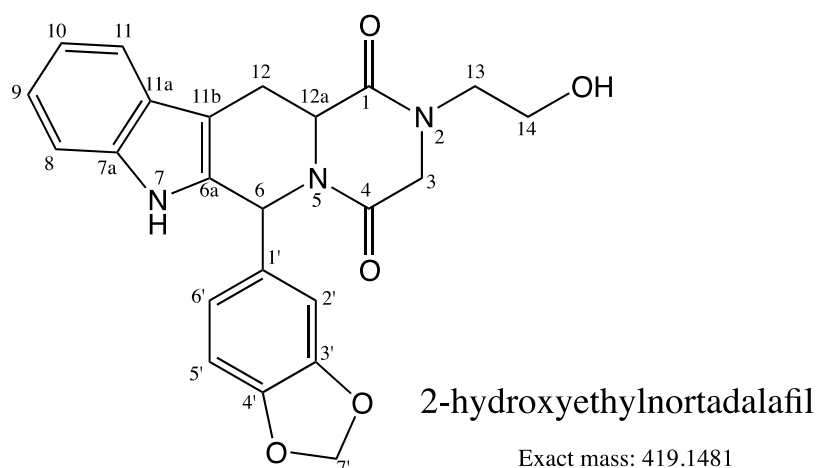


Fig. 5 Chemical structure of 2-hydroxyethylnortadalafil

Table 7 NMR data of 2-hydroxyethylnortadalafil  
(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz for <sup>1</sup>H, 125 MHz for <sup>13</sup>C)

No.	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$
1	-	167.3
3	4.01 (1H, <i>d</i> , $J=17.1$ Hz) 4.26 (1H, <i>dd</i> , $J=17.0, 1.1$ Hz)	51.1
4	-	166.7
6	6.16 (1H, <i>s</i> )	55.0
6a	-	136.8
7	11.05 (1H, <i>s</i> )	-
7a	-	136.1
8	7.30 (1H, <i>d</i> , $J=8.0$ Hz)	111.3
9	7.06 (1H, <i>m</i> )	121.2
10	7.00 (1H, <i>m</i> )	118.9
11	7.54 (1H, <i>d</i> , $J=7.8$ Hz)	118.1
11a	-	125.8
11b	-	104.7
12	2.97 (1H, <i>dd</i> , $J=15.4, 11.9$ Hz) 3.49 (1H, <i>dd</i> , $J=15.8, 4.7$ Hz)	22.7
12a	4.42 (1H, <i>dd</i> , $J=11.6, 4.2$ Hz)	55.4
13	3.35 (1H, <i>m</i> ) 3.60 (1H, <i>m</i> )	48.1
1'	-	133.9
2'	6.85 (1H, <i>s</i> )	106.9
3'	-	147.1
4'	-	146.1
5'	6.78 (2H, <i>m</i> )	108.0
6'	5.92 (2H, <i>s</i> )	119.2
7'	5.92 (2H, <i>s</i> )	100.9
14	3.56 (2H, <i>m</i> )	58.5
14-OH	4.79 (1H, <i>t</i> , $J=5.2$ Hz)	

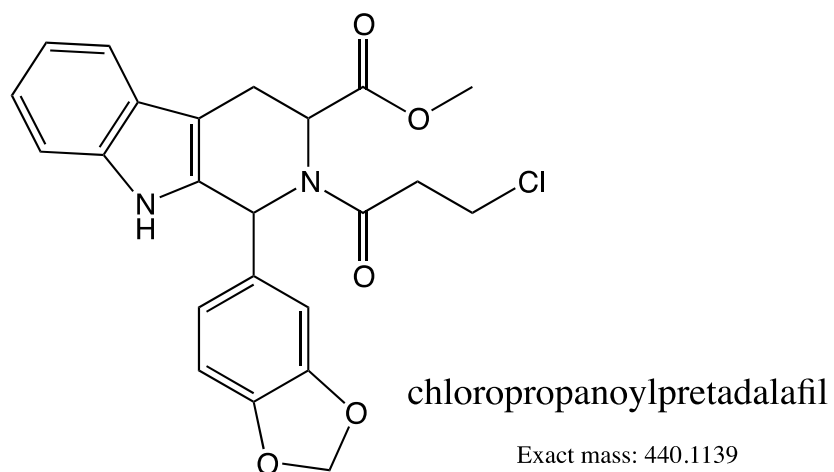
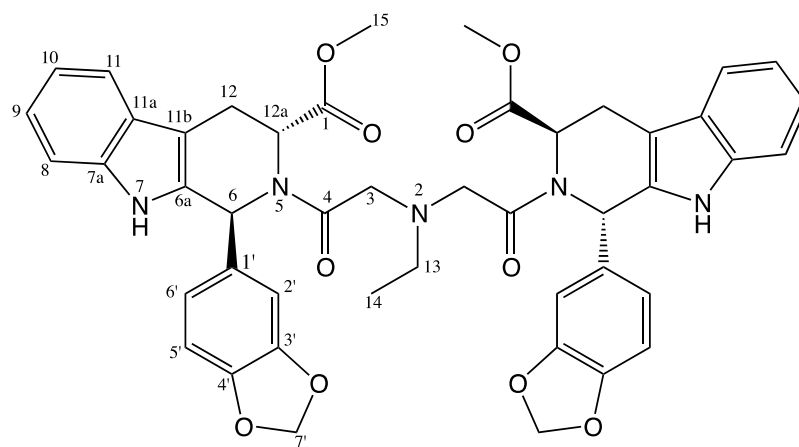


Fig. 6 Chemical structure of chloropropanoylpretadafil

\* : 論文に NMR スペクトルデータの記載なし





*trans*-bisprehomotadalafil

Exact mass: 825.3010

Fig. 7 Chemical structure of *trans*-bisprehomotadalafil

Table 8 NMR data of *trans*-bisprehomotadalafil  
(CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz for <sup>1</sup>H, 150 MHz for <sup>13</sup>C)

No.	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$
1	-	171.1
3	3.25 (2H, <i>d</i> , <i>J</i> =13.9 Hz) 3.75 (2H, <i>d</i> , <i>J</i> =14.1 Hz)	57.6
4	-	170.4
6	6.75 (2H, <i>s</i> )	51.3
6a	-	130.1
7	7.54 (2H, <i>s</i> )	-
7a	-	136.3
8	7.19 (2H, <i>d</i> , <i>J</i> =5.8 Hz)	110.9
9	7.11 (2H, <i>t</i> , <i>J</i> =7.1 Hz)	122.4
10	7.07 (2H, <i>t</i> , <i>J</i> =14.7 Hz)	119.7
11	7.48 (2H, <i>d</i> , <i>J</i> =7.7 Hz)	118.6
11a	-	126.4
11b	-	107.9
12	3.03 (2H, <i>dd</i> , <i>J</i> =15.0, 6.1 Hz) 3.59 (2H, <i>d</i> , <i>J</i> =15.9 Hz)	21.5
12a	5.63 (2H, <i>d</i> , <i>J</i> =6.3 Hz)	52.1
13	2.60–2.58 (1H, <i>m</i> ) 2.74–2.72 (1H, <i>m</i> )	49.1
14	1.00 (3H, <i>s</i> )	11.9
15	3.11 (6H, <i>s</i> )	52.0
1'	-	133.4
2'	6.83 (2H, <i>s</i> )	110.1
3'	-	147.5
4'	-	147.1
5'	6.54 (2H, <i>d</i> , <i>J</i> =7.9 Hz)	107.5
6'	6.50 (2H, <i>d</i> , <i>J</i> =7.1 Hz)	122.9
7'	5.82 (4H, <i>s</i> )	101.0

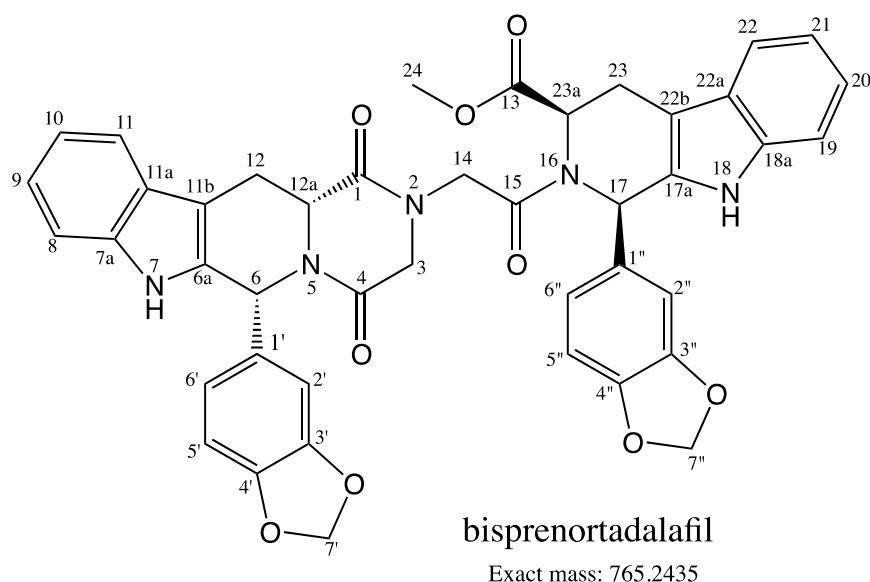


Fig. 8 Chemical structure of bisprenortadalafil

Table 9 NMR data of bisprenortadalafil  
(CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz for <sup>1</sup>H, 150 MHz for <sup>13</sup>C)

No.	$\delta_H$	$\delta_C$	No.	$\delta_H$	$\delta_C$
1	-	168.5	1'	-	137.9
3	4.40 (1H, <i>d</i> , <i>J</i> =16.9 Hz) 3.98 (1H, <i>d</i> , <i>J</i> =16.9 Hz)	52.1	2'	6.90 (1H, <i>s</i> )	108.3
4	-	168.1	3'	-	148.6
6	6.33 (1H, <i>s</i> )	56.5	4'	-	147.6
6a	-	135.1	5'	6.68 (1H, <i>d</i> , <i>J</i> =8.0 Hz)	108.71
7	10.23 (1H, <i>s</i> )	-	6'	6.90-6.87 (1H, <i>m</i> )	121.0
7a	-	137.8	7'	5.90 (2H, <i>dd</i> , <i>J</i> =9.5, 8.0 Hz)	102.0
8	7.36 (1H, <i>d</i> , <i>J</i> =8.0 Hz)	112.2	1''	-	134.9
9	7.13 (1H, <i>t</i> , <i>J</i> =7.5 Hz)	122.8	2''	6.81 (1H, <i>s</i> )	110.7
10	7.11-7.04 (1H, <i>m</i> )	120.0	3''	-	148.4
11	7.61 (1H, <i>d</i> , <i>J</i> =7.7 Hz)	119.0	4''	-	148.1
11a	-	127.3	5''	6.70 (1H, <i>d</i> , <i>J</i> =8.1 Hz)	108.2
11b	-	106.5	6''	6.56 (1H, <i>d</i> , <i>J</i> =7.6 Hz)	123.73
12	3.68-3.60 (1H, <i>m</i> ) 3.18-3.10 (1H, <i>m</i> )	23.9	7''	5.95 (2H, <i>s</i> )	102.1
12a	4.59-4.53 (1H, <i>m</i> )	56.7			
13	-	171.5			
14	4.88 (1H, <i>d</i> , <i>J</i> =16.2 Hz)	48.7			
15	-	168.7			
17	6.93 (1H, <i>s</i> )	52.3			
17a	-	131.2			
18	9.96 (1H, <i>s</i> )	-			
18a	-	137.86			
19	7.33 (1H, <i>d</i> , <i>J</i> =7.9 Hz)	112.1			
20	7.11-7.04 (1H, <i>m</i> )	122.5			
21	7.11-7.04 (1H, <i>m</i> )	120.2			
22	7.58 (1H, <i>d</i> , <i>J</i> =7.8 Hz)	119.1			
22a	-	127.5			
22b	-	108.0			
23	3.68-3.60 (1H, <i>m</i> ) 3.18-3.10 (1H, <i>m</i> )	22.1			
23a	5.23 (1H, <i>d</i> , <i>J</i> =6.8 Hz)	52.8			
24	3.18-3.10 (3H, <i>m</i> )	52.4			

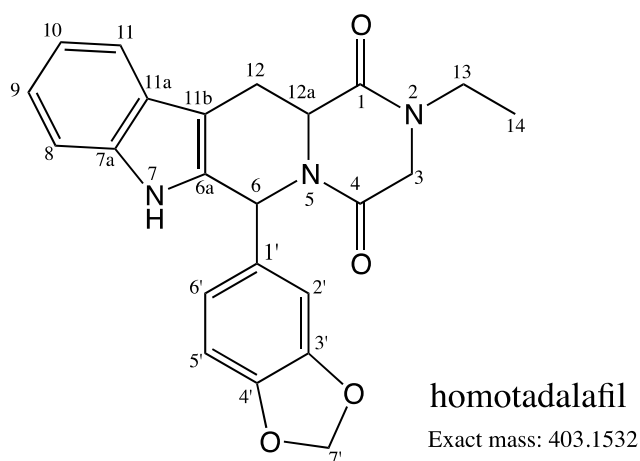


Fig. 9 Chemical structure of homotadalafil

Table 10 NMR data of homotadalafil  
(pyridine- $d_5$ , 400 MHz for  $^1\text{H}$ , 100 MHz for  $^{13}\text{C}$ )

No.	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$
1	-	166.6
3	4.06 (1H, <i>d</i> , $J=17.2$ Hz) 4.26 (1H, <i>dd</i> , $J=17.2, 1.6$ Hz)	50.2
4	-	167.7
6	6.58 (1H, <i>br s</i> )	57.1
6a	-	134.9
7	11.9 (1H, <i>br s</i> )	-
7a	-	137.9
8	7.48 (1H, <i>ddd</i> , $J=7.2, 7.2, 4.0$ Hz)	111.9
9	7.26 (1H, <i>ddd</i> , $J=7.2, 7.2, 4.0$ Hz)	122.1
10	7.26 (1H, <i>ddd</i> , $J=7.2, 7.2, 4.0$ Hz)	119.7
11	7.77 (1H, <i>ddd</i> , $J=7.2, 7.2, 4.0$ Hz)	118.8
11a	-	127.1
11b	-	106.2
12	3.59 (1H, <i>ddd</i> , $J=16.0, 11.2, 1.2$ Hz) 4.10 (1H, <i>dd</i> , $J=16.0, 4.4$ Hz)	24.4
12a	4.54 (1H, <i>br dd</i> , $J=11.2, 1.2$ Hz)	56.9
13	3.34 (1H, <i>dq</i> , $J=14.0, 7.2$ Hz) 3.66 (1H, <i>dq</i> , $J=14.0, 7.2$ Hz)	41.0
14	1.03 (3H, <i>t</i> , $J=7.2$ Hz)	12.0
1'	-	137.5
2'	7.15 (1H, <i>d</i> , $J=2.0$ Hz)	108.2
3'	-	148.2
4'	-	147.2
5'	6.70 (1H, <i>d</i> , $J=8.0$ Hz)	108.3
6'	7.09 (1H, <i>dd</i> , $J=8.0, 2.0$ Hz)	121.0
7'	5.80 (1H, <i>br s</i> )	101.5

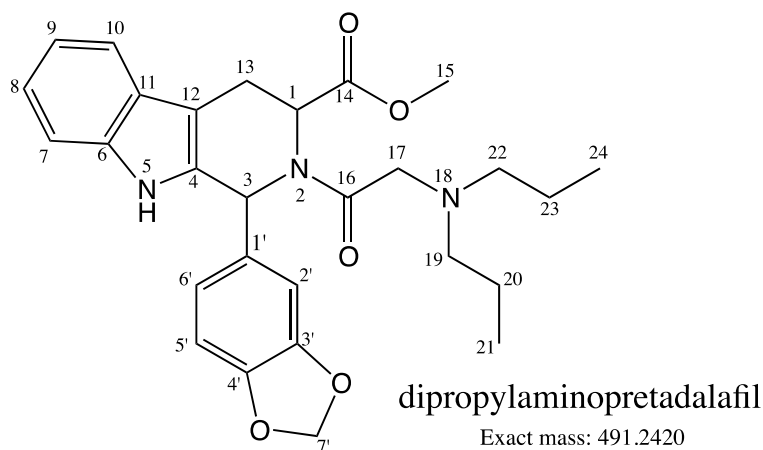


Fig. 10 Chemical structure of dipropylaminopretadafil

Table 11 NMR data of dipropylaminopretadafil  
(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz for <sup>1</sup>H, 125 MHz for <sup>13</sup>C)

No.	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$
1	5.71 (1H, <i>d</i> , $J=6.8$ Hz)	51.6
3	6.75 (1H, <i>s</i> )	50.4
4	-	130.3
6	-	136.3
7	7.27 (1H, <i>d</i> , $J=8.0$ Hz)	111.2
8	7.08 (1H, <i>t</i> , $J=7.6$ Hz)	121.4
9	7.01 (1H, <i>t</i> , $J=7.6$ Hz)	118.6
10	7.52 (1H, <i>d</i> , $J=8.0$ Hz)	118
11	-	125.9
12	-	106.2
13	2.98 (1H, <i>dd</i> , $J=13.8, 6.8$ Hz) 3.43 (1H, <i>d</i> , $J=13.8$ Hz)	21.2
14	-	171
15	3.01 (3H, <i>s</i> )	51.5
16	-	170.6
17	3.25, 3.61 (1H each, <i>d</i> , $J=13.8$ Hz)	58.8
19/22	2.37, 2.48 (2H each, <i>q</i> , $J=7.3$ Hz)	55.7
20/23	1.38 (4H, <i>m</i> )	19.3
21/24	0.78 (6H, <i>t</i> , $J=7.3$ Hz)	11.7
1'	-	134.1
2'	6.66 (1H, <i>d</i> , $J=1.2$ Hz)	109.1
3'	-	146.8
4'	-	146.4
5'	6.77 (1H, <i>d</i> , $J=8.1$ Hz)	107.4
6'	6.45 (1H, <i>dd</i> , $J=8.1, 1.2$ Hz)	122.2
7'	5.95 (2H, <i>d</i> , $J=5.2$ Hz)	100.9
5-NH	10.83 (1H, <i>s</i> )	-