

【164】

氏名 小 澤 貢
こざわ みつぎ
 学位の種類 薬 学 博 士
 学位記番号 論 薬 博 第 64 号
 学位授与の日付 昭 和 43 年 9 月 24 日
 学位授与の要件 学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
 学位論文題目 数種の *Angelica* 属植物のクマリン誘導体に関する研究

論文調査委員 (主 査)
 教 授 井 上 博 之 教 授 上 尾 庄 次 郎 教 授 犬 伏 康 夫

論 文 内 容 の 要 旨

Angelica 属 (シシウド属) はセリ科 (Umbelliferae), セリ亜科 (Apiioideae) に含まれる代表的な属で我が国には約23種が自生している。本属は *Heracleum* 属 (ハナウド属) *Peucedarum* 属 (ボタンボウフウ属) とともに、クマリン誘導体を含むものが多く、従来多数の研究結果が報告されているが、日本、台湾および中国産のものに関してはまだ成分未詳のものが多い。故に著者は本属植物のうち主要なもの6種についてクマリン成分の検討を行ない、下記の結果を得た。

1. *Angelica* 属植物6種から分離されたクマリン誘導体を要約すると次表の通りである。

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
<i>A. dahurica</i> var. <i>dahurica</i>	+ ^{*1}	+	+	+	+									
<i>A. dahurica</i> var. <i>pai-chi</i>	+ ^{*2}	+	+ ^{*1}	+	+	+								
<i>A. formosana</i>			+	+	+ ^{*1}	+	+	+						
<i>A. anomala</i>								+	+	+ ^{*1} + ^{*3}	+ ^{*3}			
<i>A. cartilagino-marginata</i>										+				
<i>A. pubescens</i>								+				+	+ ^{*1}	+ ^{*3}

1. byak-angelicol 2. byak-angelicin 3. oxypeucedanin 4. imperatorin 5. phellopterin
 6. isoimperatorin 7. oxypeucedanin hydrate 8. bergapten 9. umbelliferone 10. anomalin
 11. angenomalin 12. osthol 13. glabra-lactone 14. angelol

*1 最も収量の多い物質

*2 結晶を単離することは出来なかったが TLC により検出された物質

*3 著者の単離した、新マクリン誘導体

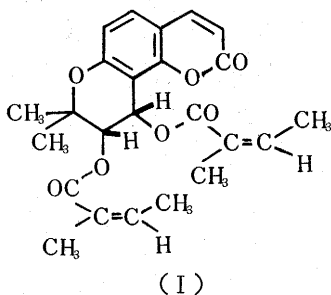
2. 白朮類生薬の原植物にあてられる下記の4種, すなわち *A. dahurica* var. *dahurica*, *A. dahurica* var. *pai-chi*, *A. formosana*, *A. anomala* のうち *A. anomala* を除く3種はクマリン組成において互いに著明な類似性を示し, それらのほとんどすべては isopentyloxy 型側鎖を持つフロクマリンであることが判明した。しかし, *A. anomala* からは上記のフロクマリン類は全く分離されず代りに *Angelica* 属には従来前例を見ない khellactone (3', 4'-dihydroxy-3', 4'-dihydro-seselin) を母核とするジェステル型新クマリン anomalin が分離された。

A. cartilaginomarginata からも同じく anomalin が分離されたが, *Angelica* 属に一般的な上記のフロクマリンやアルキルクマリンは分離されなかった。故に *A. anomala* と *A. cartilaginomarginata* は化学分類学的に *Angelica* 属の中では特異な位置を占めるものと考えられる。

3. 前表の中 *3 を付した新クマリンすなわち anomalin, angenomalin および angelol に対して下記の構造を提出した。

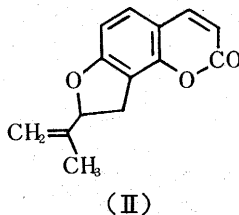
i) anomalin

UV, IRならびに NMR スペクトルの解析および水性アルカリによるケン化, エタノール性アルカリによるケン化ならびに部分ケン化による生成物を検討した結果その構造が下式(I)で示されることを証明した。又 anomalin およびそのケン化生成物などの ORD 曲線を検討し, その絶対配置を推定した。



ii) angenomalin

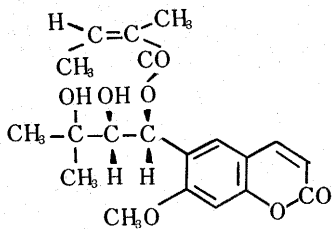
収量が少なく化学的分解による証明は行なっていないが IR, UV ならびに NMR スペクトルの検討からその構造を下式(II)と推定した。



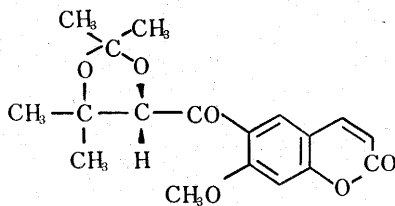
iii) angelol

UV, IRならびに NMR スペクトルの検討および各種分解反応から 6-(1-angeloyloxy-2, 3-dihydroxy-3-methylbutyl)-7-methoxycoumarin と推定し, さらに 2, 4-dimethoxy-5-(2, 3-dihydroxy-3-methylbutyloyl)-benzoic acid acetonide(IV) に導き合成品と比較して合致することからその構造を証明し

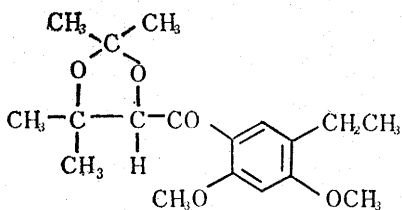
た。又 isopropylidene angelol を経て誘導されるケトン体 (V) と合成により得た配置既知のケトン体 (VI) の ORD 曲線の比較ならびに誘導體, 分解物の $[\alpha]_D$, ORD 曲線の検討からその絶対配置を推定し, 構造式 (III) を提出した。



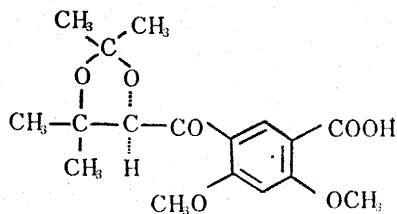
(III)



(V)



(IV)



(VI)

論文審査の結果の要旨

Angelica 属はセリ科のセリ亜科に属する代表的な属であるが, わが国, 台湾, 中国産のものには成分未詳のものが多い。

小沢は本属植物中ヨロイグサ, カラビヤクシ, タイワンシシウド, エゾノヨロイグサ (以上は白苧類原植物にあてられる), ヒメノダケ, シシウドの6種についてクマリン成分の検索を行ない, ヨロイグサ, カラビヤクシ, タイワンシシウドの3種は isopentyloxy 型側鎖をもつフロクマリン類を含有するのに対しエゾノヨロイグサはフロクマリン類を全く含有せず khellactone を母核とする新クマリン anomalin を主成分とすることを認めた。またヒメノダケからも同じく anomalin を分離し, これら両植物が前三者とは化学分類学上地位を異にすることを明らかにした。この外新クマリンとしてエゾノヨロイグサから angenomalin, シシウドから angelol を単離した。

なおこれらの3種の新クマリンについて種々のスペクトルデータ, 化学分解反応にもとづき構造を推定した。本研究は植物化学の分野に貢献するところが少なくない。したがって本論文は薬学博士の学位論文として価値あるものと認定する。