

【226】

氏名	新井敏夫 あら い とし お
学位の種類	薬学博士
学位記番号	論薬博第28号
学位授与の日付	昭和40年6月22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	Monotropein を中心とするいちやくそう科植物配糖体の研究
論文調査委員	(主査) 教授 井上博之 教授 上尾庄次郎 教授 富田真雄

論文内容の要旨

いちやくそう科植物の配糖体成分としてはいちやくそう属より pirolatin, homoarbutin, arbutin などの hydroquinone 型配糖体, しゃくじょうそう属のしゃくじょうそうより monotropitin (salicylic acid methylester primeveroside) および monotropein が単離報告されている。このうち monotropein はその特異な呈色反応などからみて pseudoindican とよばれる一群の配糖体に属することは想像されたが構造についての研究は全く行なわれていなかった。

著者は今回邦産いちやくそう科諸植物の配糖体成分を検索し monotropein の他2種の新配糖体を単離しそれらの構造研究を行なった。

本研究において得た知見を要約すれば次の通りである。

[A] 邦産いちやくそう科のいちやくそう属, うめがさそう属, しゃくじょうそう属, ぎんりょうそう属の4属にわたる10種の植物について配糖体の検索分離を行ない次の結論を得た。

(a) これらの植物の配糖体の分離に活性炭クロマトグラフィーを応用し極めて有効なことを認めた。

特に monotropein の分離のためにはこれにイオン交換樹脂 (Amberlite IRA-400) のカラムクロマトグラフィーを組み合わせ、単離の極めて困難なこの物質の分離精製法を確立した。

(b) 取り扱った限りの全ての植物から monotropein を0.05~0.25%の収量で単離することに成功し、monotropein がいちやくそう科植物に普遍的に分布していることをはじめて明らかにした。

(c) いちやくそう属, うめがさそう属の植物は全て toluhydroquinone を基核とした構造の配糖体を、少なくとも一種を多量に含有することを明らかにした。特にべにはないちやくそう, うめがさそうから新配糖体 isohomoarbutin を単離し、またじんよういちやくそう, こいちやくそうからは別の配糖体 renifolin を単離した。

(d) 配糖体以外の成分としては chimaphilin を新たに6種の植物から単離し、これがいちやくそう属, うめがさそう属に共通の成分であることを明らかにした。

〔B〕 Isohomoarbutin の構造

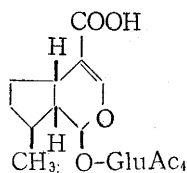
著者は isohomoarbutin $C_{13}H_{16}O_7$ の諸種の誘導体の性質を検討し本配糖体が 2- β -D-glucosyloxy-5-hydroxytoluene であることを明らかにした。

〔C〕 Renifolin の構造

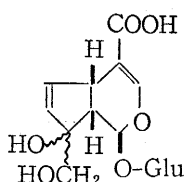
著者は renifolin $C_{18}H_{24}O_7$ およびその誘導体を検討し本物質が chimaphilin と同一の炭素骨格を有する物質の配糖体であろうと推定した。この推定はその加水分離によって得られる aglucone 部の構造が 2,7-dimethyl-5,6-dihydro-1,4-naphthohydroquinone であることを確認して立証した。しかしこの aglucone 部の $4'$ 位の二重結合は原配糖体では 4^6 位にあり、加水分解に際し $4'$ 位へ転位したものであることが UV 並びに NMR スペクトルから判明したので renifolin は 2,7-dimethyl-5,8-dihydro-1,4-naphthohydroquinone の β -D-glucoside であると結論した。

〔D〕 Monotropein の構造

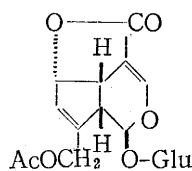
monotropein $C_{16}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ およびその種々の誘導体について検討した結果 monotropein も β -glucoside でありその aglucone は $\begin{matrix} \text{COOH} \\ | \\ -\text{C}=\text{C}-\text{O}- \end{matrix}$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$ 各1個、加水素分解をうけやすい一級水酸基1個、三級水酸基1個を有することを認めた。また還元成績体の一つである bisdesoxydihydromonotropein-tetraacetate が asperuloside 還元体の acetate と一致することを認め両者は同一骨格を有する配糖体であることを明らかにした。asperuloside についてはすでに平面構造式が推定されてはいたが、これには化学的根拠がなかった。そこでつぎにこの bisdesoxydihydro 体につき種々の分解反応を行なったが特にオゾン分解により cis-nepetic acid を得たことにより monotropein, asperuloside に cyclopentane 環があることをはじめて確認した。この事実と種々の知見から bisdesoxydihydro 体に (I) 式を推定した。つぎにこの式にもとづき monotropein, asperuloside の種々の分解反応, NMR をはじめとする諸種スペクトルのデータを参考にして monotropein に対しては (II) 式, asperuloside に対しては (III) 式を提出した。



(I)



(II)



(III)

Glu = β -D-Glucose. Ac = COCH_3 .

論文審査の結果の要旨

いちやくそう科植物の成分についての系統的な研究は従来ほとんど行なわれていない。本論文において著者は邦産いちやくそう科植物4属10種について配糖体を中心とした成分の系統的研究を行なった。その結果とりあつかった全植物から monotropein を単離することに成功し、monotropein がいちやくそう科植物に普遍的に分布していることをはじめて明らかにした。またいちやくそう属、うめがさそう属の植

物は toluhydroquinone を基核とした構造の配糖体をふくんでいることを認めるとともにこの型に属する isohomoarbutin, renifolin などの新配糖体を単離した。配糖体以外の成分では chimaphilin がいちやくそう属, うめがさそう属と共通の成分であることを明らかにした。つぎに前記 isohomoarbutin, renifolin および monotropein の構造研究を行ない, isohomoarbutin は toluhydroquinone の配糖体, renifolin は dihydronaphthohydroquinone 型物質の配糖体であることを証明し, 更に monotropein については iridoid 配糖体であることを認めその構造を明らかにした。なお monotropein の構造研究に関連し従来推定式の提出されていた asperuloside の構造についても化学的に積極的な証明を行なった。

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。