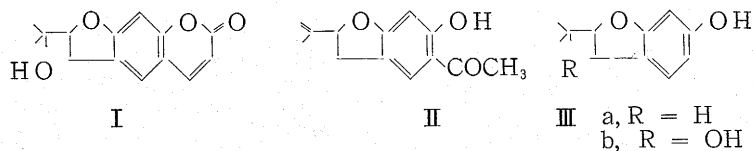


氏名	小田 順一 おだ じゅん いち
学位の種類	農学博士
学位記番号	農博第65号
学位授与の日付	昭和40年12月14日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	農学研究科農芸化学専攻
学位論文題目	天然クマラン類の合成に関する研究
論文調査委員	(主査) 教授 中島 稔 教授 三井哲夫 教授 大野 稔

論文内容の要旨

自然界には数多くのクマラン類が存在し、その代表的なものはロテノンである。ロテノンはきわめて強い魚毒性を有するので、これまで多くの研究が行なわれてきたが、その他の天然クマラン類については、種々な生理作用を有するにもかかわらず合成されたものは少ない。そこでこれら化合物の系統的な合成経路の確立と、化学構造の関係を解明するために、(-)ノダケネチン(I)とその光学対掌体の(+)-マルメシンおよびヒドロキシトリメトン(II)の合成を行なった。



(1) (-)ノダケネチンと(+)-マルメシンの合成。

レゾルシンアルデヒドからメチル 6-ベンジルオキシクマロン-2-カルボキシレートをつくり、これにグリニヤール反応、ついで還元を行なって、中間体として必要であるクマラン(IIIb)を合成した。この際 Pd-炭素を触媒として接触還元すると、3モルの水素を吸収して、2-イソプロピルクマラン(IIIa)を得るが、アルカリ処理した Pd-炭素、またはラネーニッケルを用いて加圧下で還元すると目的物(IIIb)が好収量で得られた。ついでラクトン環の導入方法をIIIaを用いて検討し、これをホルミル化した後マロン酸と縮合させてクマリニカルボン酸を得、NaHSO₃と濃アルカリで脱炭酸すると(±)-デスオキシノダケネチンが得られた。そこでこれと同様な反応をIIIbについて行なうと目的とするノダケネチンのラセミ体が合成できた。この光学分割には中間物質のクマリニカルボン酸にブルシンを作用させて(-)-および(+)-カルボン酸に分割した後、それぞれを脱炭酸して(-)-ノダケネチンと(+)-マルメシンを得、天然品と同定した。

(2) ヒドロキシトリメトンの合成。

まずクマラン類にアセチル基を導入するためヘッジ反応を検討し、Ⅲaからは容易に5-アセチル誘導体が得られたが、Ⅲbでは収率が悪かった。そこで三フッ化酢酸無水物と酢酸とでアセチル化すると収率よくⅢbの5-アセチル誘導体のジアセテートを合成することができた。しかしながらこの物質の脱水反応をいろいろを試みたが、満足すべき結果が得られなかったので、Ⅲbを三臭化リンで処理したところ、2-イソプロペニルクマランと2-イソプロピルクマロンとの混合物が得られた。これをそのまま三フッ化酢酸無水物と酢酸とでアセチル化するとヒドロキシトリメトンのアセテートのみが結晶として単離できた。そしてこれを加水分解すると目的物であるヒドロキシトリメトンが得られ、天然品と同定した。また油状物からはイソヒドロキシトリメトンが得られた。

論文審査の結果の要旨

自然界には多種類のフェノール性化合物が存在し、その中には強い生理作用をもつ化合物も数多く含まれている。デリス根の有効成分ロテノンはその代表的なものであるが、その化学構造と生理作用の関係はまだ明確にされていない。

本論文の著者はロテノンの化学構造の一部を構成しているクマラン構造をもつ天然物の合成を試み、3種類の天然クマランの合成に初めて成功したのである。とくに側鎖にヒドロキシイソプロピル基やイソプロペニル基をもつクマラン類の合成は、これまであまり成功していなかったので、著者の研究成果は、これら化合物の系統的な合成法の確立に大きい貢献をしたものといえる。また著者の合成したクマラン類はいずれも興味ある生理作用をもっているため、今後ロテノイドをはじめ種々な天然クマラン類の化学構造と生理作用の関係を解明していく上に大いに役立つことと思われる。

このように著者の行なった研究は有機化学や農薬化学の進歩に貢献するところが大変大きい。

よって本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。