

【220】

氏名	古川宏 ふるかわひろし
学位の種類	薬学博士
学位記番号	薬博第45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	薬学研究科薬学専攻
学位論文題目	ハス <i>Nelumbo nucifera</i> Gaertn. のアルカロイド研究

論文調査委員 (主査) 教授 富田真雄 教授 上尾庄次郎 教授 井上博之

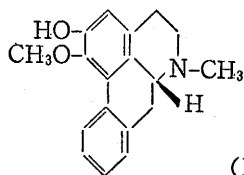
論文内容の要旨

スイレン科 (ヒツジグサ科 *Nymphaeaceae*) 植物ハス *Nelumbo nucifera* GAERTN. に含まれている塩基性成分についての系統的研究は従来なされていなかった。著者は主に本邦産本植物の葉部、葉柄部の塩基性成分、ならびに漢薬蓮子芯 (ハス種子の embryo) に含まれている塩基性成分を系統的に分離検索し、これらより得た新塩基 nornuciferine, isoliensinine, neferine, lotusine の化学構造を明らかにしたものである。

(1) ハス *Nelumbo nucifera* GAERTN. の葉部、葉柄部より塩基性成分の系統的分離

ハスの葉部の塩基性成分については、1959年 Arthur らが香港栽培種本植物より nuciferine を単離し報告した。著者は本邦産のハスの葉部、葉柄部の塩基性成分を検索し、aporphine 型塩基に属する nuciferine, roemerine, anonaine, N-nornuciferine および新塩基 nornuciferine を、さらに coclaurine 型塩基 dl-armepavine を単離した。また若い葉部からは aporphine 型塩基の植物体内における前駆物質と考えられている pronuciferine を単離、証明した。

(2) Nornuciferine の構造研究



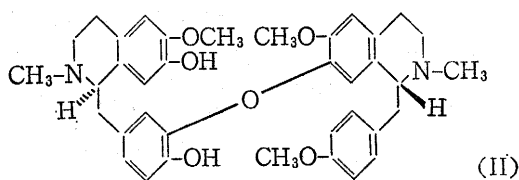
nornuciferine は著者によりはじめてハスより単離された新塩基である。本塩基は aporphine 型骨格を持ったフェノール性塩基であり、分解反応、ならびに重水素置換体の核磁気共鳴スペクトルにより、その構造が(I)式で表わされることを証明した。

(3) 蓮子芯より塩基性成分の系統的分離

漢薬蓮子芯に含まれる塩基性成分については1962年 高怡生らが上海市場品のものより liensinine を単離し報告した。著者は市販されている漢薬蓮子芯 (台湾産、香港市場品) ならびに本邦産、ネパール産のハス種子より取り出した embryo に含まれている塩基性成分を系統的に分離検索し、biscoclaurine 型塩

基 liensinine ならびに新塩基 isoliensinine, neferine および coclaurine 型水溶性第四級新塩基 lotusine を単離した。また植物の産地により、含まれている塩基性成分に特徴的な相異があることを明らかにした。

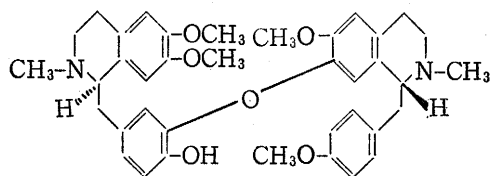
(4) Isoliensinine の構造研究



isoliensinine は著者によりはじめて単離された新塩基である。その化学構造は O-メチル化体の合成ならびに O-エチル化体の液体アンモニア中金属ナトリウムによる diphenyl ether 結合の開裂反応により(II)式で表わされること

を証明した。

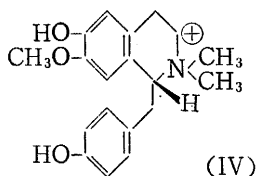
(5) Neferine の構造研究



neferine は著者がはじめて単離した新塩基である。著者は本塩基の O-メチル化および O-エチル化体の液体アンモニア中金属ナトリウムによる反応により、その構造が(III)式で表わされることを証明した。さらに D(-)-3'-bromoarmepavine と D(-)-N-methylcoclaurine-4'-me-

thyl ether との Ullmann 反応により本塩基を合成し、その構造を確認した。

(6) Lotusine の構造研究



lotusine は新しい水溶性第四級塩基である。著者は本塩基の構造を、まず核磁気共鳴スペクトルより推定し、さらに armepavine より誘導した標品と同定し、その構造が(IV)式で表わされることを確認した。

(7) N-Methylcoclaurine 型塩基の核磁気共鳴スペクトル

biscoclaurine 型塩基の構造研究においては、その液体アンモニア中アルカリ金属による diphenyl ether 結合の開裂反応によって得られる N-methylcoclaurine 型塩基の構造を知ることが重要である。著者は種々の N-methylcoclaurine 型塩基の核磁気共鳴スペクトルを測定し、またその O-trideuteriomethyl 化、芳香族水素の重水素置換反応を利用して、その核磁気共鳴スペクトルにおける methoxyl 基および芳香族水素の帰属を確立し、さらにこれらの塩基のクロロホルム溶液中における優位 conformation を考察し、今後の biscoclaurine 型塩基の構造研究に対し有意義なデータを与えた。

(8) Liensinine 型塩基の核磁気共鳴スペクトル

biscoclaurine 型塩基の核磁気共鳴スペクトルにおいて、その methoxyl 基、および芳香族水素に対し完全な解析を行なった報告は未だ見られない。著者はハスより得たフェノール性塩基 liensinine, isoliensinine, neferine の deuteriodiazomethane による O-trideuteriomethyl 化体、芳香族水素の選択的重

水素置換体を用い、biscoclaurine 型塩基 O,O-dimethyl liensinine の核磁気共鳴スペクトルにおける methoxyl 基および芳香族水素の解析を行ない、ほぼ完全な結果を得た。

論文審査の結果の要旨

ハス *Nelumbo nucifera* GAERTN. に含有される塩基性成分に関しては、これまで系統的研究を欠いていたのであるが、著者は主に日本産ハスの葉部、葉柄部ならびにその種子の embryo に含まれている塩基性成分を系統的に分別単離し、これらの塩基に対して吟味検討を加えた。その結果これから nornuciferine, isoliensinine, neferine, lotusine 等の新塩基を発見しそれらの化学構造を明らかにした。

さらに著者は N-methylcoclaurine 型塩基ならびに liensinine 型塩基の核磁気共鳴スペクトルについて研究した結果 biscoclaurine 型塩基の構造を研究する上における極めて有意義な資料を与えることができた。

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。