

氏名	川井正雄
	かわいまさお
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第213号
学位授与の日付	昭和45年5月23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	工学研究科合成化学専攻
学位論文題目	ホオズキの苦味成分の構造研究

論文調査委員 (主査) 教授 松浦輝男 教授 穴戸圭一 教授 吉田善一

### 論文内容の要旨

本論文はホオズキの苦味成分の構造研究およびこの研究から派生したクラマン-2, 3-ジオンに関して得られた知見をまとめたもので、9章からなっている。

第1章の緒論においては、ホオズキの苦味成分の研究に着手した背景について述べ、さらに成果の概要を記してある。

第2章では、ホオズキの3種の結晶苦味成分として physalin A ( $C_{28}H_{30}O_{10}$ ), physalin B ( $C_{28}H_{30}O_9$ ) および physalin C ( $C_{28}H_{30}O_9$ ) の単離について述べられている。ホオズキの地上部分を熱水で煮沸し、水溶部をクロロホルムで抽出後分離精製するという簡便な方法が用いられている。

第3章では、主成分である physalin A について種々の反応を行なった結果をまとめ、各種のスペクトルデータと合せてその官能基として、3個の三級メチル基、2個の三級水酸基、各1個の  $-CH(OH)-CH=C$ -基、 $-CO-CH=CH-$ 基、 $-CO-\overset{|}{C}=CH_2$ 基、 $\gamma$ -ラクトン基およびさらに1個のラクトン基の存在を推定している。つぎに physalin A のセレン脱水素でナフタレン誘導体を tetrahydrophysalin A の熱分解で4,7-ジメチル-6-エチルクラマン-2,3-ジオンを得て physalin A が特異な炭素骨格をもつと推定している。さらに第5章のX線解析の試料とした tetrahydrophysalin A のアセトキシ臭化物を結晶として単離している。

第4章においては、上記のクラマン-2,3-ジオンおよび同族化合物について得た二、三の新しい知見をまとめている。上の化合物の構造を別途合成によって決定するとともに、この化合物のアルコール中の紫外スペクトルにおける特異な挙動に着目して、数種のメチル置換クラマン-2,3-ジオン類のアルコール性溶媒中の紫外スペクトルを測定し、これらがラクトンとオキシエステルとの開閉環平衡混合物として存在することを確めた。この際メチル置換基と用いたアルコールの立体的な効果が開閉環平衡に重要な役割を演じていることを示唆している。またクラマン-2,3-ジオン類が無水酢酸と反応してクラマン-4-カルボン酸類を生成することを見出し、さらに後者の質量スペクトルで5-位のメチル基が関与する

分裂反応について述べている。

第5章では tetrahydrophysalin A から誘導した前述のアセトキシ臭化物の単結晶 X線解析が述べられている。重原子法によって構造解析を行なってその結晶構造を決定し、さらに臭素原子による X線の異常分散を利用して絶対構造をも決定している。この化合物は次章で明らかにされた physalin A に基づくと、 $5\alpha$ -acetoxyl- $6\beta$ -bromohexahydrophysalin A で表わされる化学構造をもつ。

第6章では、X線解析で決定された上記化合物の構造に基づいて physalin A の構造を明らかにした経緯が述べられている。上記含有素化合物との化学的な関連づけによってまず tetrahydrophysalin A の構造が、ついで physalin A の構造が決められている。すなわち physalin A は  $7\alpha$ , 13, 14, 20, 22 R-pentahydroxy-1, 15-dioxo- $14\alpha$ , 17-epoxy- $16\alpha$ , 24-cyclo-13, 14-seco-2, 5, 25-ergostatriene-18, 27-dioic 18, 20:27, 22-dilactone なることが明らかにされた。この構造は従来天然には存在することが知られていない変形ステロイド骨格（この骨格を physalane と命名している）をもつのであるが、ここでこのものの生体内合成に関して若干の考察を加えている。

第7章では、苦味副成分の physalin B の構造決定が述べられている。まず、physalin B とその誘導体のスペクトルデータから官能基が推定され、ついで tetrahydrophysalin B が physalin A の酸処理生成物の還元体と一致することが見出され、physalin B が 13, 20, 22 R-trihydroxy-1, 15-dioxo- $14\alpha$ , 17:14 $\beta$ , 26-diepoxy-2, 5-physaladiene-18, 27-dioic 18, 20:27, 22-dilactone であることが明らかにされた。

第8章では、残る苦味成分 physalin C の構造決定について述べられている。physalin C はその諸性質から 7-deoxy physalin A であることが推定され、ついで還元によって 7-deoxytetrahydrophysalin A が得られることから、この推定が正しいことが確かめられた。

第9章は結語であって、以上の結果がまとめられている。

## 論文審査の結果の要旨

天然有機化合物の生物学的あるいは生化学的意義を明らかにするためには、まずその化学構造を知ることが重要であって、構造研究はこの点に本来の意義をもっているのであるが、同時に構造研究の途上において観察される知見から新しい化学分野の開拓の端緒を開き、また構造研究に対する新しい方法を開発することに意義がある。

本論文でとりあげられたホオズキの苦味成分については既に二、三の研究者の報告があるが、その構造は全く未知であった。著者はホオズキの3種の苦味成分の構造を明らかにするとともに、この研究で派生したクラマン-2, 3-ジオン類の化学的挙動について若干の新知見を得、冒頭に述べた前二点についてつぎのような成果をあげている。

著者はホオズキから結晶苦味主成分として physalin A ( $C_{28}H_{30}O_{10}$ )、副成分として physalin B と physalin C (ともに  $C_{28}H_{30}O_9$ ) の3種の新化合物を単離し、これらの化学構造について詳細な研究を行なった。physalin A に関しては、種々の化学反応および各種のスペクトルの解析からその部分構造や官能基を推定した。しかし在来の有機化学的手段でこの構造を決定することが著しく困難であるとの見解に

達し、臭素原子を含む誘導体として acetoxymotetrahydrophysalin A の結晶を作製し、この化合物の X線結晶解析を行なって、その結晶構造と絶対構造を決定した。

この結果に基づいて physalin A の構造が決定され、これが従来天然に存在することが知られていなかった 16 $\alpha$ , 24-cyclo-13, 14-secoergostane 骨核をもつ新しい型の有機天然物であることが明らかになった。すなわち physalin A は 7 $\alpha$ , 13, 14, 20, 20R-pentahydroxy-1, 15-dioxo-14 $\alpha$ , 17-epoxy-16 $\alpha$ , 24-cyclo-13, 14-seco-2, 5, 25-ergosta triene-18, 27-dioic 18, 20:27, 22-dilactone である。

著者はさらに physalin B と physalin C を physalin A に化学的に関連づけることによって、前者が 7-deoxyphysalin A の14位の水酸基が25, 26位の二重結合に Michael 型付加をした構造を持ち、physalin C が 7-deoxyphysalin A であることを明らかにした。

さらにこの構造研究中に physalin A から一分解物として得られたクマラン-2, 3-ジオン誘導体の特異な化学的挙動に着目して、数種のクマラン-2, 3-ジオンのメチル置換体を合成し、これらの化合物がアルコール性溶媒中で示すラクトン-オキシエステルの開閉環平衡に対し、置換基およびアルコール類の立体効果が重要な役割を果していることを認めた。さらにクマラン-2, 3-ジオン類からクマリン-4-カルボン酸類へ導く合成法を見出すなどの興味ある成果を得ている。

以上要するに本論文は、ホオズキの3種の苦味成分が新しい型の有機天然物であることを明らかにすることによって、これらの生物学的意義は今後の課題として残されているが、天然物有機化学の分野に重要な貢献をもたらし、さらに有機合成化学の面でも若干の新知見を加えたものであって、学術上、實際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。