

氏名	丹 羽 峰 雄 に わ みね お
学位の種類	薬 学 博 士
学位記番号	薬 博 第 112 号
学位授与の日付	昭 和 48 年 11 月 24 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	フッキソウ <i>Pachysandra terminalis</i> Sieb. et Zucc. の トリテルペンに関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 犬 伏 康 夫 教 授 藤 田 栄 一 教 授 井 上 博 之

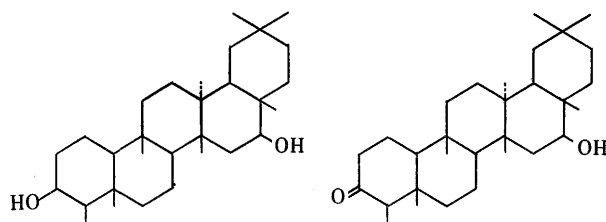
論 文 内 容 の 要 旨

すでに富田、菊池、上尾、西永らにより、ツゲ科植物フッキソウ *Pachysandra terminalis* Sieb. et Zucc. から多数の新アルカロイドが単離され、それらの構造が解明された。一方その中性成分からも菊池らにより数種の新トリテルペンが単離されているが、その内大部分の構造は未解決のまま残されている。

著者は構造未解決の2種のフリーデリン型トリテルペンについて化学的検討を加え、その平面構造を明らかにし更にX線解析によってその立体構造も解明することができた。又、その化学的研究の途上得られた転位成績体の構造についても化学的、分光学的検討を行ない構造を明らかにすることができた。更に新たに単離した新トリテルペン *pachysantriol* について、化学反応、分光学的データよりその構造を解明することができた。

(1) *Pachysandioliol-B* および *Pachysonol* の構造

フッキソウの新トリテルペンである *Pachysandioliol-B* および *Pachysonol* は、その化学変換反応により後者は *Pachysandioliol-B* の *monoketone* であることを明らかにし、種々の化学反応、並びに分光学的データからフリーデリン型トリテルペンであることを証明した。D環の水酸基の位置は *oleanen* 系トリテルペンへ変換することにより推定し、その立体配置を残して *Pachysandioliol-B* および *Pachysonol* はそれぞれ (I) および (II) 式で示されることを証明した。



(I)

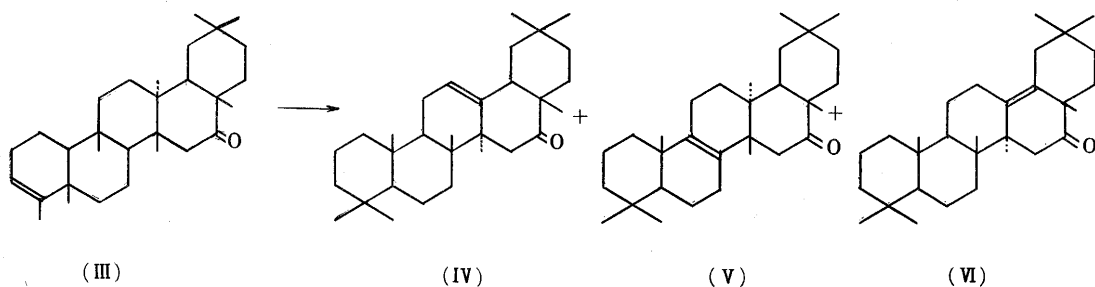
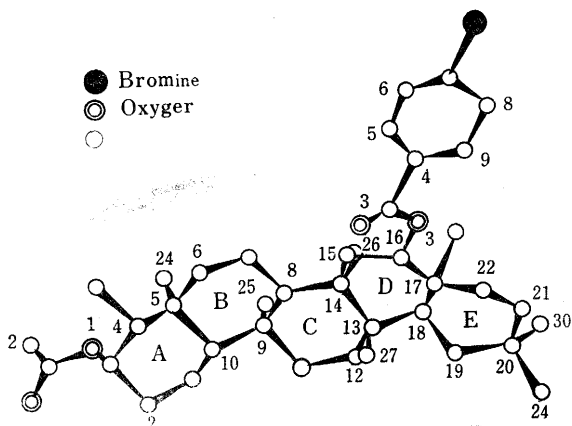
(II)

(2) Pachysandiol-B 重原子誘導体の X線結晶解析

化学的並びに分光学的方法では解決できなかった Pachysandiol-B (I) の16位の水酸基の立体配置および分子の立体構造を明らかにするためその重原子誘導体の X線解析を行ない16位は β 配置で D, E 環が boat 型のコンフォメーションを有することを証明した。さらに X線解析結果より分子構造に関し種々の考察を行なった。

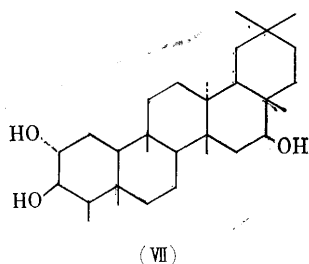
(3) 16-Ketofriedel-3 ene のルイス酸による転位成績体の構造

Pachysandiol-B (I) の構造研究の途上 16-Ketofriedel-3-ene (III) を $ZnCl_2$ と処理すると3種の転位成績体 (IV, V, VI) が得られた。この内 (IV) は olean-12-ene の標品に導びき同定し、残る2種のうち (V) については化学反応の検討と Homonuclear INDOR technique を応用し、又 (VI) については化学反応並びに分光学的データからそれぞれその化学構造を証明した。



(4) Bachysantriol の構造

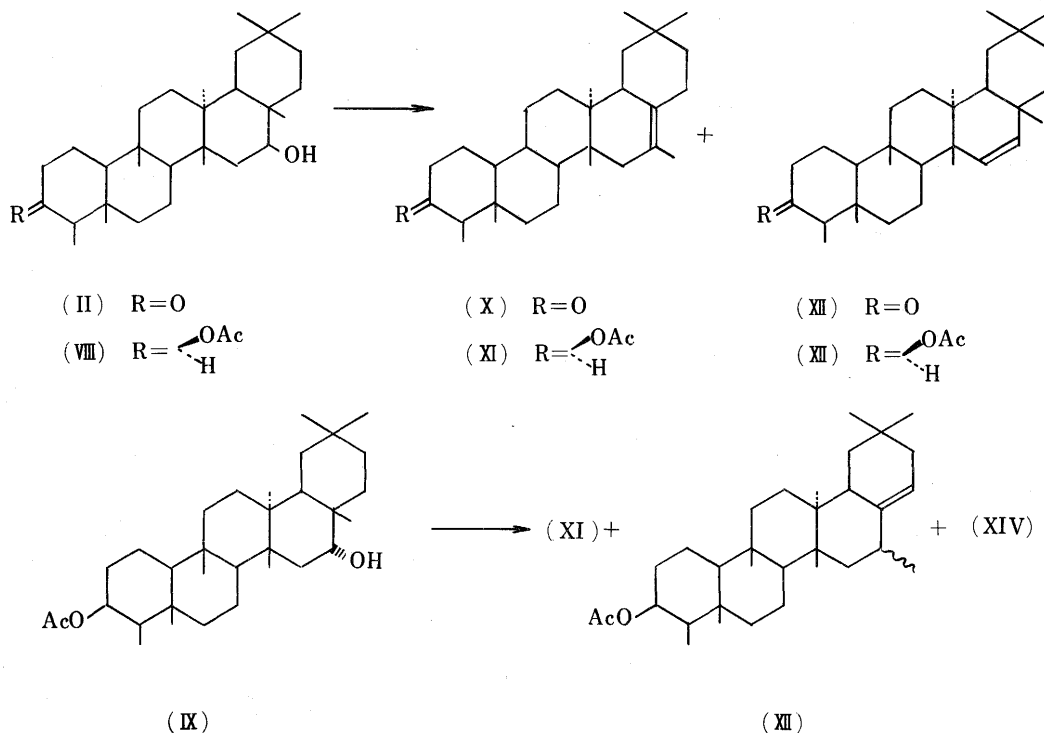
新たに単離したフッキソウの新トリテルペンである Pachysantriol について種々の化学反応並びに分光学的データからこれが (VII) 式で示されることを証明した。



(5) Pachysonol および Pachysandiol-B 誘導体の脱水反応における転位成績体の構造

Pachysonol (II) および Pachysandiol-B monoacetate (VIII, IX) の16位の水酸基は $MsCl$ と処理すると大部分転位をともなった脱水反応が進行し、それぞれ (X), (XI), (XII) が得られる。これらの転位

成績体の構造はその分解反応並びに分光学的データより証明した。



論文審査の結果の要旨

フッキソウからはこれまで多くのアルカロイドが単離されそれらの構造研究が行なわれているが本植物からのトリテルペンの研究は未解決に残されているものが多かった。

本論文は、トリテルペンの構造研究に関するもので先ず、pachysandiol-B および pachysonol について化学変換で相互の関係をたしかめ、ついで種々の化学反応並びに分光学的データの解析からそれぞれの平面構造を証明した。さらに上記方法では解決出来なかった官能基の立体配置および分子の立体構造を pachysandiol-B の重原子誘導体の X線解析から立体構造特にこれら分子の特徴的な D, E 環の boat 型コンフォメーションを確定した。ついで、構造研究の際に行なった化学反応でえられた種々の転位成績体の構造を化学反応、並びに分光学的データの解析からそれぞれ証明した。

つぎに、pachysantriol についても種々の化学反応並びに分光学的データの解析からその構造を確定した。

本研究はトリテルペンの化学特にフリーゲリン型のトリテルペンの化学に貢献するものである。

よって、本論文は薬学博士の学位論文として価値あるものと認める。