

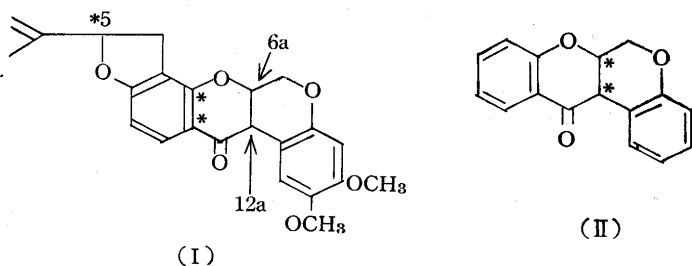
氏 名	高 橋 正 三 たか はし しょう ぞう
学位の種類	農 学 博 士
学位記番号	農 博 第 42 号
学位授与の日付	昭 和 38 年 6 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専 攻	農 学 研 究 科 農 芸 化 学 専 攻
学位論文題目	Chromanochromanone及びその近縁化合物の合成

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

デリス根の有効成分の研究により、ロテノン(I)をはじめ約10種類の近縁化合物が単離されその化学構造が明らかにされた。これら一連の化合物はロテノイドと総称され、いずれもクロマノクロマノン(II)核を有し、強弱の差はあるが、魚類に対して毒性を有している。

本論文はロテノイドの骨格を形成するクロマノクロマノンの合成、ジヒドロデヒドロロテノンの接触還元およびその還元生成物ならびに天然ロテノンの立体構造の証明について述べたもので6章からなっている。



1. クロマノクロマノンの合成

まずクロメノクロモンを合成し、その接触還元により目的物を合成する方法を検討した。従来四置換ピロンの接触還元は困難視され、あまり研究されていなかったが、活性の高い酸化白金触媒を使用することにより、初めてクロマノクロマノン合成することに成功した。この化合物は2個の不斉炭素原子を有するが、これまで接触還元においては、水素のシス付加優先が認められているから、ここで得られたクロマノクロマノンはシス・クロマノクロマノンのラセミ体である。

2. ロテノンの立体異性体

ロテノンには3個の不斉炭素原子が存在するので、理論上8個の立体異性体が可能である。

このうちの4個はC6a-C12aの結合様式がシス型であり、他の4個がトランス型である。

天然(-)ロテノン($[\alpha]_D -226^\circ$)をエタノール中酢酸ソーダと数時間煮沸すると $[\alpha]_D -84.8^\circ$ のムタロテノンが得られる。このものを濃硫酸で処理すると、C5'の不斉炭素原子がなくなったイソムタロテノンになり全く旋光性を示さない。したがってムタロテノンはC5'の絶対配置が同一で、C6a, C12aの絶対配置が互いに対掌体の関係にある二つのジアステレオマーからなる等量混合物であると考えられ、このことはつがぎに示す実験により証明された。

ムタロテノンを四塩化炭素に溶解し約50%の(-)ロテノンを四塩化炭素付加物として分離する。残留物をメタノールから結晶化させると、メタノール付加物として結晶してくるので、このものを(+)エピロテノン($[\alpha]_D +72.5^\circ$)と名づけた。このようにして、(+)エピロテノンが初めて結晶として単離確認された。さらに(-)ロテノンと(+)エピロテノンをそれぞれイソロテノンへ異性化させると $[\alpha]_D -89.3^\circ$ と $[\alpha]_D +92^\circ$ の対掌体が得られる。このことからムタロテノンは(-)ロテノンと(+)エピロテノンの二つのジアステレオマーの混合物であり、この両者のC6aとC12aとの結合様式は同一であることが明確となった。

(-)ロテノンを1モル水素添加すると(-)ジヒドロロテノンを与えることは古くから知られているが、(+)エピロテノンを還元すると同様に(+)ジヒドロエピロテノンを生成した。この両ジヒドロ体はロテノンの立体構造の研究に重要な役割を果たした。

3. ジヒドロデヒドロロテノンの接触還元

ジヒドロロテノンをヨウ素などで酸化すると、C6a, C12aの水素を失ったジヒドロデヒドロロテノンを生成する。これは種々の溶媒にきわめて難溶性であるので、氷酢酸に懸濁し、活性の高い酸化白金触媒を使って還元を行なった。還元条件を種々検討し、得られた反応生成物をアルミナカラムで分離精製すると(+)ジヒドロエピロテノンと(-)ジヒドロロテノンが得られた。この際(+)ジヒドロエピロテノンが生成物の大部分を占め、(-)ジヒドロロテノンは少量である。そして、上述したようにこの二つのジヒドロロテノンのC6a, C12aの結合様式は同一であるが、それがシス型かトランス型かは未定であった。しかしながら、この実験でジヒドロデヒドロロテノンの接触還元によりこの二つのジヒドロロテノンが同時に生成することを確認できたので、これはシス型であると結論できる。さらにこのことから天然(-)ロテノンのC6a, C12aの結合様式もシス型であることが明確となった。

論文審査の結果の要旨

ロテノン、デグエリンなどのいわゆるロテノイドは古くから魚毒として知られ、また農薬としても使用されてきた。これらのロテノイドはいずれもその骨格として、クロマノクロマノン核を有しているので、このものの合成はロテノイドの合成研究の中でもとくに重要な問題であり、また化学構造と生理作用との関係を追求する上からも興味ある問題である。

本論文の著者は、まず文献記載の方法にしたがって、クロメノクロモンを合成し、これまで不可能視されていた四置換ピロンの接触還元を種々検討し、活性の高い酸化白金触媒を用いることにより、クロマノクロマノンを、初めて合成し、この構造を元素分析、紫外および赤外吸収スペクトル、さらにもとのク

ロメノクロモンへの酸化反応などにより確実に証明した。

つぎに著者は、ロテノンの立体異性体の構造研究を行なった。すなわちロテノンを異性化して得たムタロテノンからきわめて巧みに (+) エピロテノンを結晶化させることに成功し、それと (-) ロテノンをそれぞれイソロノンへ異性化させ対掌体が得られたことから、この両化合物はジアステレオマーであることを証明した。さらに著者はクロマノクロマノンの合成の際に得た実験結果をもとにして、ジヒドロデヒドロロテノンの接触還元の研究を行ない、その還元生成物を慎重に検討して、ついに (-) ジヒドロロテノンと (+) ジヒドロエピロテノンを単離確認、上記の実験結果とあわせ考えて、ジヒドロロテノンさらに天然のロテノンの C6a, C12a の結合様式がシス型であることを証明し、これで不明確であったロテノイドの立体構造の解明に大いに貢献した。

以上のように本論文は農薬化学、有機化学の発展に寄与することすこぶる大であり、農学博士の学位論文として価値あるものと認める。