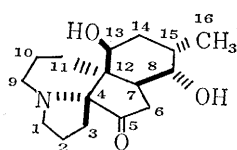


氏 名	原 山 尚 はら やま たかし
学位の種類	薬 学 博 士
学位記番号	薬 博 第 69 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	薬 学 研 究 科 薬 学 専 攻
学位論文題目	Serratinine 及び関連塩基の構造研究

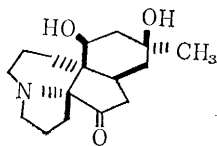
論文調査委員 (主 査)
教 授 犬 伏 康 夫 教 授 上 尾 庄 次 郎 教 授 藤 田 栄 一

論 文 内 容 の 要 旨

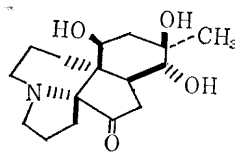
著者はホソバトウゲシバ *Lycopodium serratum* Thunb. var. *serratum* f. *serratum* (ヒカゲノカズラ科) の塩基性成分の研究に着手し第一表に示す如く11種の成分を単離した。新塩基のうち serratinine (I) serratine (II), serratanidine (III) の構造を明らかにすると共に serratinine 系のマスペクトルについて検討を加えた。以下その概要を述べる。



(I)



(II)



(III)

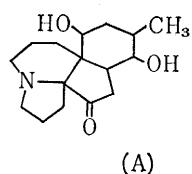
第一表

既知塩基	新塩基
lycopodine	serratinine
lycoserrine	serratinine (I)
lycodine	serratine (II)
lycodoline	serratanidine
clavolonine	serratanidine (III)
	serratinine

1) Serratinine の構造研究

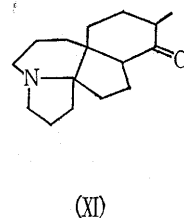
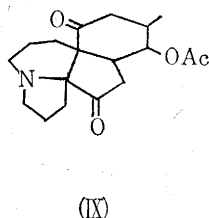
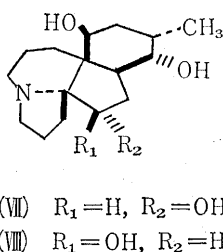
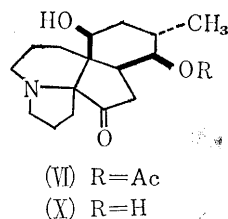
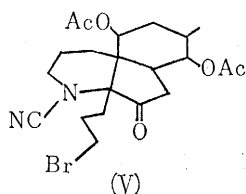
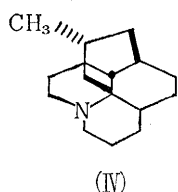
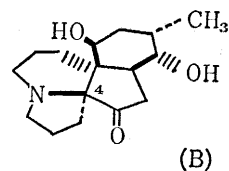
serratinine はマスペクトル 及びその 基本骨格である serratinane と lycopodane (IV) (lycopodium malkaloid の代表的骨格) との比較等により新骨格の塩基である事が判明した。以後種々の分解反応及びそれらのスペクトル data の考察により平面構造式として (A) 式を推定するに至った。

又その立体構造は (V) 物質のアルカリ処理によるケタール形成, (VI) 物質の NMR の考察, (VII), (VIII) の Hoffman 分解及び (IX) の NaBH_4 の還元の結果等により, 又絶対配置については (X) への benzoate rule の適用, 及び (XI) の ORD の結果から serratinine は絶対配置も含めて (B) 式で示されることを推定するに至った。その後 X 線解析の結果 $\text{C}_4\text{-N}$ の立体配置のみ異なる (I) 式であることが明らかとなった。



2) Serratinine のマスペクトル

種々の serratinine 誘導体のマスペクトルを測定し serratinine 骨格特有の fragment ion の存在を明らかにすると共にそれらの生成機構及び構造を検討した。



a) C_5 位にケトンを有するもの

M-28 (脱CO)

b) C_{13} 位に水酸基を有するもの

M-28, m/e 152, m/e 150

c) C_{13} acetyl 誘導体 M-28, M-87, m/e 194, m/e 152

d) C_8 -acetyl 誘導体

M-28, M-87, m/e 152

m/e 194 の peak の存在の有無により

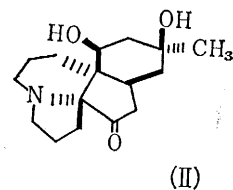
C_{13} -acetyl 体と C_8 -acetyl 体の区別可能

e) C_{13} -dehydro 誘導体

M-28, m/e 165, m/e 150, m/e 123, m/e 97

3) Serratine の構造研究

serratine のマスペクトル, 化学反応及び serratinine 誘導体との関連づけにより絶対配置も含めて (II) 式であることを決定した。

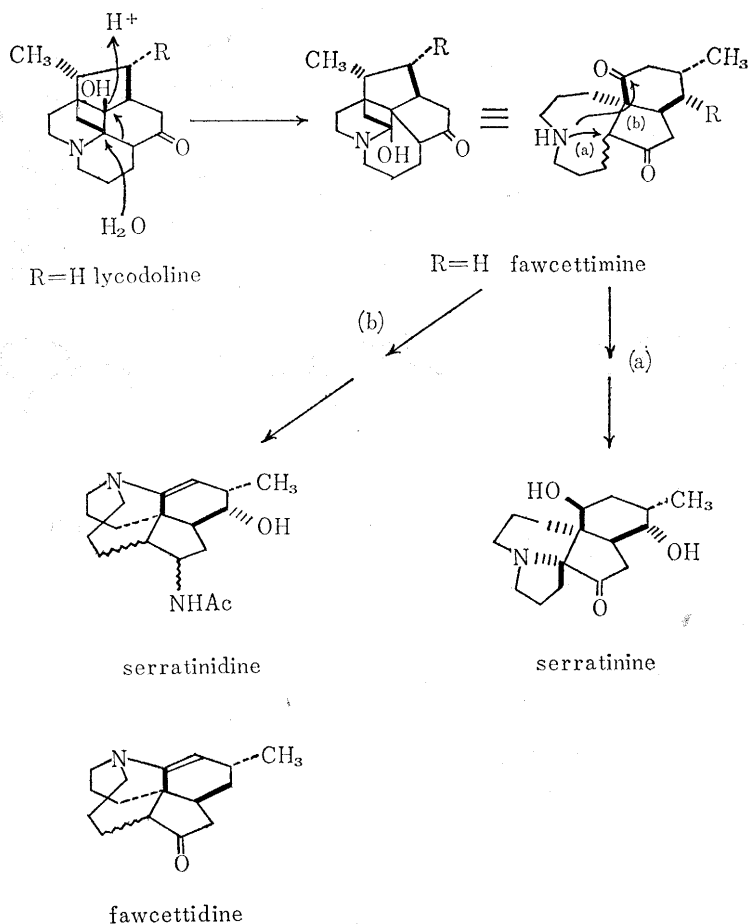
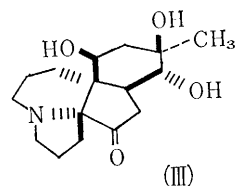


4) Serratanidine の構造研究

diacetylserratanidine のマススペクトル又種々の分解反応, スペクトル data ならびに serratinine より部分合成することにより (Ⅲ) 式の如く決定した。

5) Serratinine 系塩基の生合成仮説

lycodoline type の前駆物質を考え以下のルートを推定した。この生合成仮説は後になって fawcettimine, fawcettidine, serratinidine の構造研究に際して有益な知見を与えてくれたものであり, このように seerratinine の生合成仮説の中間体が後に天然より得られたことはこの仮説の妥当性を支持するものであると考える。



論文審査の結果の要旨

ヒカゲノカズラ科植物には種々のアルカロイドが含有されることが古くから知られ, それらのうちで構造の確定しているものも多い。

本論文は日本産同科植物であるホソバトウゲシバのアルカロイド成分に関するものである。すなわち塩基成分を系統的に分離し, 既知塩基 5 種, 新塩基 7 種を単離し, まず主塩基であるセラチニンの構造をス

ペクトルデータに基く考察，種々の分解反応により絶対構造を含めて確定した。その結果本塩基の構造はこれまでのリコポジウム塩基とは全く異なる骨格構造でありその後発見構造決定された一群のセラチニン系塩基の代表ともいえるものである。

さらに，セラチニンのこの構造からしてそのマススペクトルもこれまでのリコポジウム塩基のそれと全く異なることが推定され，セラチニン，その各種誘導体，重水素化誘導体を用いて，この型の塩基のマススペクトルの型を確立した。この結果はこの植物に含まれる副塩基であるセラチン，セラタニジンの構造研究に利用された。

さらに，セラチニンの生合成仮説を提出したが，この仮説はその後のセラチニン系塩基の研究に際してマススペクトルと共に大きな寄与をしている。

以上本論文はリコポジウム塩基の中で特異な構造をもつセラチニン，セラチン，セラタニジンの構造を確定すると同時に一連のアルカロイドの構造研究に対して一般的な指針を与えたものであり，アルカロイド化学の進歩に貢献するが大きい。

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。