

氏 名	小 塚 睦 夫
	こ づか むつ お
学 位 の 種 類	薬 学 博 士
学 位 記 番 号	論 薬 博 第 50 号
学位授与の日付	昭 和 42 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	数種の <i>Stephania</i> 属植物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 井 上 博 之 教 授 上 尾 庄 次 郎

論 文 内 容 の 要 旨

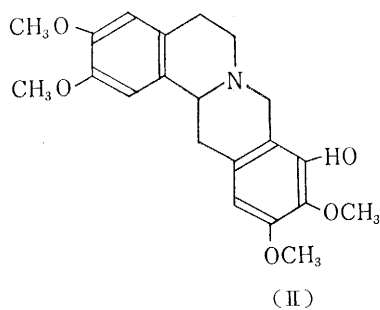
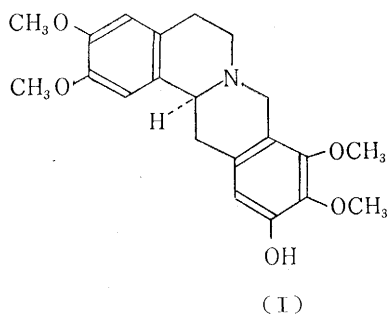
ツツラフジ科 Menispermaceae ハスノハカズラ *Stephania* 属植物の含有塩基成分については今日まで多数の研究報告がある。本属植物のうち *Stephania rotunda* LOUREIRO, シマハスノハカズラ *Stephania tetrandra* S. MOORE, タマサキツツラフジ *Stephania cepharantha* HAYATA についてその含有塩基を再検索した。その結果得られた新塩基 stepharotine ならびに cepharamine について研究の結果それらの化学構造を明らかにしたものである。

(1) *Stephania rotunda* LOUREIRO のアルカロイド

ネパール産 *Stephania rotunda* LOUREIRO の塩基成分の検索を行なった結果, tetrahydropprotoberberine 型に属する tetrahydropalmatine, proaporphine 型に属する stepharine, aporphine 型に属する tuduranine の 3 種の構造既知塩基を単離その存在を確認した。他に新塩基 stepharotine を単離し, また stepharine を dienone phenol 転位により tuduranine へ誘導し tuduranine の絶対配置を再確認した。

(2) Stepharotine の構造

stepharotine はネパール産 *Stephania rotunda* LOUREIRO から初めて単離された tetrahydropproto-



berberine 型第3級フェノール性塩基である。stepharotine の構造は本塩基の紫外線、赤外線ならびに核磁気共鳴スペクトル、およびその O-methyl 化体の構造の検討、特にその質量分析、合成、またその O-phenylether の液体アンモニア中金属ナトリウムによる開裂反応を検討した結果 (I) 式で示されることを証明した。また dl-O-methylstepharotine の液体アンモニア中金属ナトリウムによる開裂反応も検討し原料以外に (II) 式で示される化合物が得られることを証明した。

(3) Stepharine およびその誘導体の質量分析

proaporphine 型塩基 stepharine およびその誘導体のマスペクトルを測定し proaporphine 型塩基では分子イオンがベースイオンピークとなり、他に tetrahydroisoquinoline 部の retro-Diels-Alder 分解によるフラグメントイオン、M-1 イオンおよびそれから一酸化炭素の失われたフラグメントイオンを認めその過程が aporphine 型アルカロイドのフラグメンテーションに類似していることを認めた。また tetrahydroproaporphine 型塩基では M-1 イオンがベースイオンピークとなり他に tetrahydroisoquinoline 部の retro-Diels-Alder 分解によるフラグメントイオンを認めた。

(4) シマハスノハカズラ *Stephania tetrandra* S. MOORE のアルカロイド

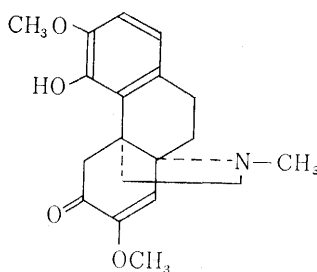
台湾産シマハスノハカズラの塩基成分を検索した結果既にその存在の証明されている tetrandrine 以外に第3級塩基として biscoclaurine 型に属する fangchinoline, 水溶性第4級塩基として cyclanoline の2種の構造既知塩基を単離、その存在を確認した。

(5) タマサキツツラフジ *Stephania cepharantha* HAYATA のアルカロイド

台湾産タマサキツツラフジのフェノール性塩基部を検索した結果、すでにその存在を証明されている塩基以外に新塩基 cepharamine を単離した。

(6) Cepharamine の構造

cepharamine は台湾産タマサキツツラフジから初めて単離された hasubanan 型フェノール性塩基である。cepharamine 構造はその分解産物が deoxodihydroindolinothebainone と antipode であることならびに赤外線、核磁気共鳴スペクトルを検討した結果 (III) 式で示されることを証明した。



(III)

論文審査の結果の要旨

本論文はツツラフジ科植物のうち数種の *Stephania* 属のものについて検討を行ない、新たに発見され

た stepharotine および cepharamine の化学構造を研究したものである。

まずネパール産 *Stephania rotunda* LOUREIRO の塩基成分を検索し tetrahydropalmatine, stepharine および tuduranine の 3 種の既知塩基の他に一新塩基 stepharotine を単離し、種々の分解ならび合成反応を行ないその構造を明らかにした。ついで台湾産シマハスノハカズラ *Stephanine tetrandra* S. MOORE より tetrandrine の他に fangchinoline および cycleanine の存在を確認した。また台湾産タマサキツヅラフジ *Stephania cepharantha* HAYATA よりすでに知られている cepharanthine, berbamine, cycleanine 以外に一新塩基 cepharamine を単離し、これについて研究の結果、これが hasubanan 型に属する塩基であることを明らかにしその構造を証明した。

さらに proaporphine 型塩基 stepharine ならびにその誘導体のマスペクトルを測定してその fragmentation mechanism を明らかにした。

以上の研究は薬学博士の学位論文として充分価値あるものと認定する。