

氏 名	大 塩 春 治 おお しお はる じ
学 位 の 種 類	薬 学 博 士
学 位 記 番 号	論 薬 博 第 124 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 3 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	生理活性植物成分, Heliangine と Sennoside に関する研究

(主 査)
論文調査委員 教授 井上博之 教授 犬伏康夫 教授 藤田栄一

論 文 内 容 の 要 旨

著者は第1部においてキクイモの成長調節物質, Heliangine の構造を明らかにした。Heliangine は東京大学の八巻敏雄教授の指導のもとに柴岡宏博士がヒマワリの向日性に関する生理を研究途上キクイモから分離した生長抑制物質である。

Heliangine はキク科植物に数多く見出される germacrane 型セスキテルペノイドの新化合物である。

第2部は古来漢方で重要な生薬として用いられている大黃の瀉下成分に関するものである。著者は大黃の瀉下成分として Sennoside A の他に4種の化合物を単離した。

4種のうち2種の化合物は既知化合物, Sennoside B および Sennoside C である。

他の2種は新化合物であるので Sennoside E および Sennoside F と命名した。

Sennoside E および F はそれぞれ Sennoside A および B のシュウ酸エステルである。

第1部 植物生長調節物質 Heliangine の化学的研究

著者は柴岡の分離法を改良するとともに、植物体における Heliangine の分布状態を調べた。その結果 Heliangine はキクイモの全葉に分布しており、さらに植物体の Aging による消長はないことを明らかにした。

Heliangine, $C_{20}H_{26}O_6$ (1) はメタノールから再結晶すると m. P. 227-229° の無色プリズム晶である。

(1) をバリット水によって加水分解すると, Helianginol $C_{15}H_{20}O_5$ (2) および Tiglic acid が得られる。

一方(1)を段階的に接触還することによって Dihydroheliangine (3), Tetrahydroheliangine (4) および Hexahydroheliangine (5) が得られる。(5)はすべての二重結合の飽和された化合物であるから(1)には3個の二重結合が含まれている。

(1) および (3) の IR スペクトルを比較することによって α , β -不飽和 γ -ラクトンが推定された。次に(1)の NMR スペクトルから2級水酸基が推定され、さらにアセチル化によって証明された。

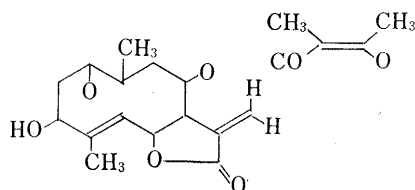
(3) をクロム酸によって酸化すると Dihydrohelianginone (6) が得られる。(6)は2級水酸基が酸化され

ケトン基が生成したものである。

(6)を酸で処理すると容易に3級の水酸基を含む Dienone 体(7)が得られた。(7)の NMR スペクトルから(1)に3員環エポキグループの存在していることが証明された。

最後に(3)をパラジウム-炭と共に乾留することによってアズレン体を得、germacrane 骨格を証明した。

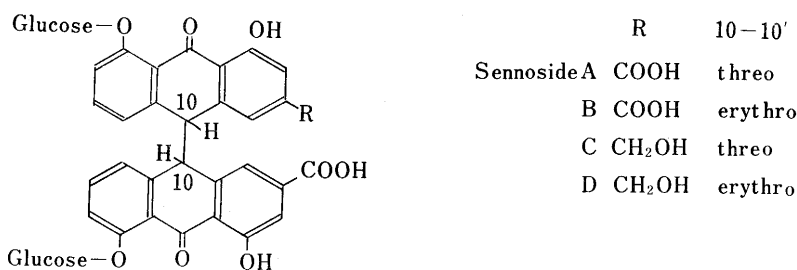
結局(1)はセスキテルペンである(2)の Tiglate である。



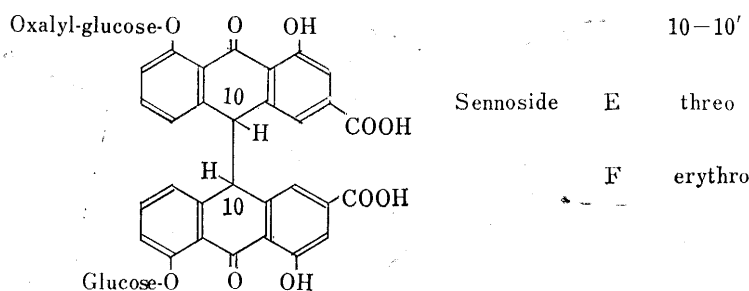
Heliangine (1)

第2部 大黃瀉下成分の研究

大黃の瀉下作用について松岡は従来有効成分とされて来たオキシアントラキノン誘導体はそれ自体には瀉下作用の弱いものが多く、むしろそれらの配糖体に比較的強い作用を認めた。その後、宮本らは大黃の水溶性画分から有効成分として Sennoside A をとり出した。著者は大黃の有効成分を追跡することによって Sennoside A と同等の活性を示す4種の化合物を得た。このうち2種はすでにセンナ葉から得られた Sennoside B およびCに一致した。他の2種は新化合物であるので Sennoside E およびFと命名した。



Sennoside E は重炭酸ナトリウム水溶液によって加水分解すると Sennoside A およびシュウ酸を与える。また m-chloroperbenzoic acid によって酸化するとオキシアントラキノン誘導体である 8-glucosyl-



rhein および 8-(Oxalyl)glucosylrhein を与えることから、Sennoside E は Oxalyl Sennoside A であ

ることが確定した。

Sennoside F についても同様の反応が進行することから、Oxalyl sennoside B であることが決定された。

論文審査の結果の要旨

本論文はキクイモに含有され、インドール酢酸拮抗作用を持つ Heliangine と、大黃の瀉下成分 Sennoside 類とに関する化学的研究からなる。

即ち Heliangine についてはキクイモ葉からこれを単離後、種々のスペクトルデータの考察および化学反応の結果から germacrane 型に属するその構造を明らかにした。本物質は germacrane 型セスキテルペンでこのような作用を持つものの最初の例である。また大黃の瀉下成分については詳細な分離追求を行った結果、本生薬から既に単離されていた Sennoside A の他新たに Sennoside B, C, D, E, F を単離し、この中新物質 E, F は各々 Sennoside A, B にシュウ酸残基が 1 個結合したものであることを明らかにした。この結果大黃の瀉下活性は少くとも Sennoside 群と oxyanthraquinone 誘導体群との寄与によって説明されるべきものであることが明らかとなった。

以上の研究は、方向こそ違え著明な生理活性をもつ成分を追求し、それらの化学構造を明らかにしたものであって植物化学上貢献するところ大である。従って薬学博士の学位論文として充分価値あるものと認める。