

氏 名	十 倉 一 也
	と くら かつ や
学 位 の 種 類	薬 学 博 士
学 位 記 番 号	薬 博 第 77 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 46 年 3 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	ホウロクタケの成分に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教授 井上博之 教授 犬伏康夫 教授 藤田栄一

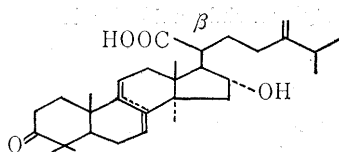
論 文 内 容 の 要 旨

サルノコシカケ類の成分としてはフェノール類、キノン類、ステロール類などの他に eburicoic acid, polyporenic acid C などの四環性トリテルペンカルボン酸が広く見出されている。サルノコシカケのうちホウロクタケ *Trametes dickinsii* BERK. については従来その成分の報告は見られない。著者はホウロクタケのトリテルペンを中心とした成分の検索分離を行ない、単離した成分の構造研究を行なった。

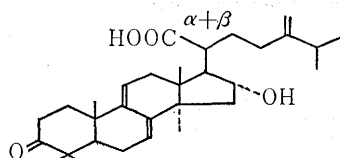
本研究で得た知見を要約すれば次の通りである。1) ホウロクタケの MeOH エキスをシリカゲルクロマトグラフィーなどにより分離精製して、結晶成分 B (polyporenic acid C), D (polyporenic acid C とその C-20epimer の混合物), E (dehydrotumulosic acid), C (trametoside), H (carbomethoxyacetylquercinic acid), I (carboxyacetylquercinic acid) などを単離した。

2) このうち B が polyporenic acid C であることをスペクトルデータや化学反応の結果から推定し、Halsall らの標品と同定した。しかしそのメチルエステルの NMR スペクトルの OCH_3 , 18-CH_3 , $\text{C}_{7,9}\text{-H}$ のシグナル, UV 吸収の吸光度, マススペクトル及び接触還元の結果からこの物質がなお Δ_8 化合物と $\Delta^{7,9,(11)}$ 化合物のほぼ 4:6 の混合物であることを明らかにした。この結果純粋な $\Delta^{7,9,(11)}$ 体として報告されていた Halsall らの polyporenic acid C も混合物であることが明らかとなった。

また D は、そのメチルエステルのアルカリ処理による NMR の OCH_3 , 18-CH_3 のシグナルの変化などから C-20epimer の混合物であることを確認した。



B = polyporenic acid C

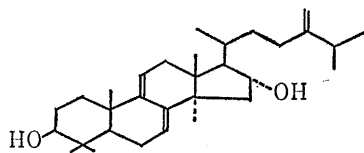


D

3) これらの菌類トリテルペンでは Δ^8 体と $\Delta^{7,9(11)}$ 体の混合物がしばしば見られ、分離不可能とされている。

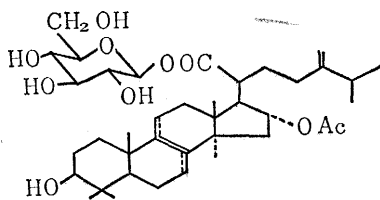
著者はこのような混合物を選別的な酸化(脱水素)により単一の $\Delta^{7,9(11)}$ 体とすることに成功した。

4) Eが dehydrotumulosic acid であることはその メチルエステルの接触還元体をBからの誘導体と 関連づけることによって明らかにした。



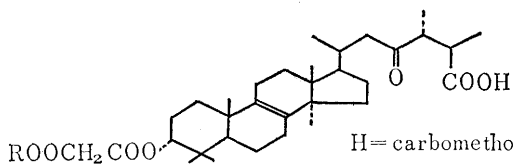
E = dehydrotumulosic acid

5) C(trametoside) は HCl 加水分解で glucose を生じた KOH-MeOH で処理して得たメチルエステルの接触還元体は methyl dehydrotumulosate の接触還元体と一致した。又 methanolysis に際しては前記のメチルエステルの他にその 16-O-acetate も得られた。glucose とトリテルペン部の 結合位置と様式については NMR スペクトルのデータと LiAlH_4 還元の結果から glucose の 1 位が C-21 のカルボキシル基と β 配位のエステル結合をしているものと推定した。本物質は四環性トリテルペンの C-21 カルボキシル基と糖とがエステル結合をしている天然物の最初の例である。



C = trametoside

6) I は種々のスペクトルデータや化学反応に基づき Adam らが *Daedalea quercina* から得た carboxy-acetylquercinic acid と一致することを認めた。しかし、本物質はメチルエステルの NMR スペクトルの OCH_3 のシグナルからなお C-25 epimer の混合物であることが推測された。これに対して H は 立体的にも純粋であると推定した。

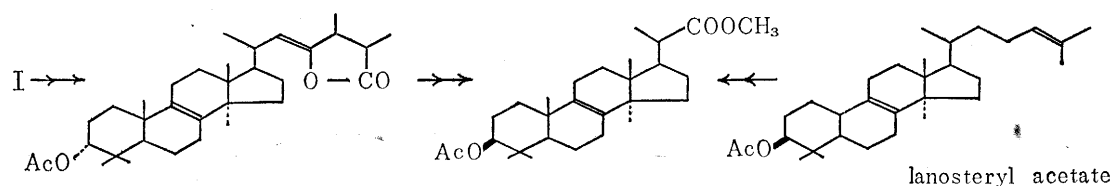


H = carbomethoxyacetylquercinic acid $\text{R} = \text{CH}_3$

I = carboxyacetylquercinic acid $\text{R} = \text{H}$

7) Adam らがスペクトルデータや二、三の反応結果に基づいて推定した carboxyacetylquercinic acid の基本骨格は化学的——特に立体構造については証明も欠けている。著者は今回 lanosterol と化学的に関連づけることによりまず C-24, C-25 以外の絶対構造を確立することに成功した。即ち一方において I を enol lactone 経由でメチルエステルアセートに導くと共に他方 lanosteryl acetate についても

オゾン分解に続く一連の減炭反応を行なうことによって同一物質へ導くことができた。



次にCD曲線のコットン効果から carboxyacetylquercinic acid の C-24 が R-configuration であることを推定した。前述のように本物質は C-25 epimer の混合物であるからここにその立体構造が明らかになった。

論文審査の結果の要旨

申請者はサルノコシカケ科に属するホウロクタケのトリテルペン成分の検索を行ない polyporenic acid C, その 20-epimer, dehydrotumulosic acid, trametoside, carboxyacetylquercinic acid およびその methyl ester などの諸物質を単離した。

polyporenic acid C については従来単一な $\Delta^{7,9(11)}$ 体と考えられていたものが実は Δ^8 体と $\Delta^{7,9(11)}$ 体との混合物であることを明らかにした。

またその際、分離不能な Δ^8 体と $\Delta^{7,9}$ 体の混合物を選択的に脱水素し単一な $\Delta^{7,9(11)}$ 体を得ることに成功した。

新配糖体 trametoside については 16-O-acetyl-tumulosic acid およびその dehydro 体の C-21 位カルボキシル基と β -D-glucose とがエステル結合したものの混合物であることを明らかにした。

carboxyacetylquercinic acid およびその methyl ester については主としてマスマスペクトルのデータに基づき既に推定平面構造式は提出されていたがその分解産物を lanosterol 誘導体と化学的に関連づけることにより立体構造を明らかにした。

本論文は担子菌代謝産物、特にトリテルペノイドの化学に貢献するものであって薬学博士の学位論文として価値あるものと認める。