

氏 名	西 岡 敏 雄 にし おか とし お
学位の種類	薬 学 博 士
学位記番号	薬 博 第 132 号
学位授与の日付	昭 和 50 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 製 薬 化 学 専 攻
学位論文題目	モクセイ科植物の配糖体成分に関する研究

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

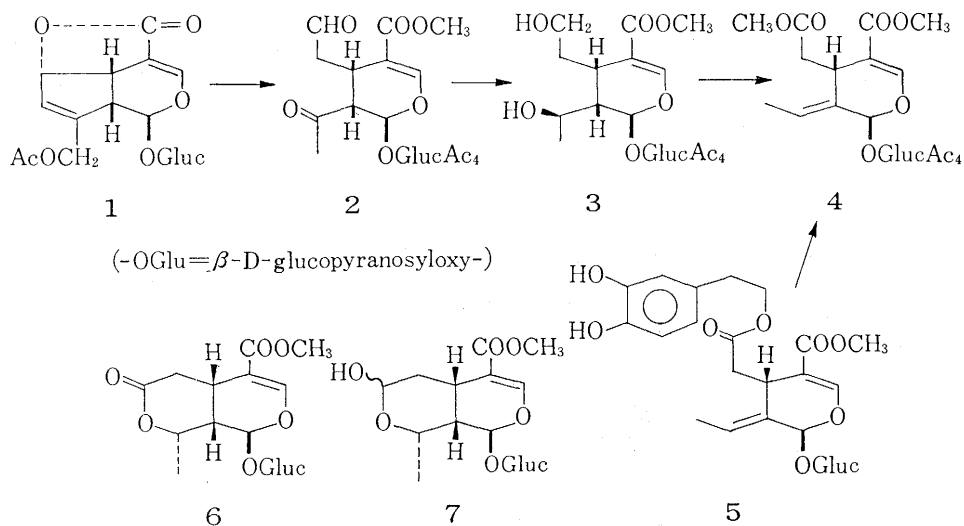
論 文 内 容 の 要 旨

オリーブに含まれ、降圧作用を有するセコイリドイド苦味配糖体 Oleuropein の絶対構造の決定に端を発し、種々のモクセイ科植物に含まれるイリドイド、セコイリドイド配糖体の検索を行い、数種の新配糖体を単離し、それらの絶対配置をも含めた構造決定を行った。

尚、Oleuropein の絶対構造決定の過程においては、関連したセコイリドイド配糖体である Kingiside および Morroniside の絶対構造も明らかにした。

1. Oleuropein, Kingiside および Morroniside の絶対構造

Oleuropein から誘導した Dimethyl ester を、絶対構造既知であり、比較的容易に入手しうるイリドイド配糖体 Asperuloside (1) を出発原料とし、Keto-aldehyde 体 (2)、Diol 体 (3) を経て製造した物質 4 と同定することに成功した。従って既に推定されていた Oleuropein の構造を確認するとともに、その絶対構

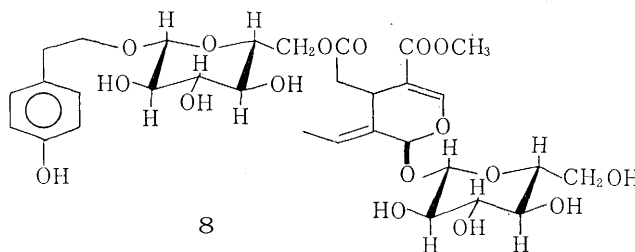


造は5式で表わされることを明らかにした。

さらに上記の絶対構造決定の際の中間誘導体から数行程を経て Kingside tetraacetate に誘導することに成功し、その結果それまで平面構造が推定されているにすぎなかった Kingside およびそのヘミアセタール体 Morroniside の絶対構造がそれぞれ6, 7であることを化学的に明らかにした。

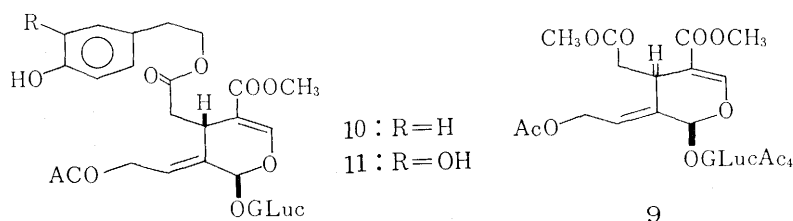
2. Nüzhenide の単離およびその絶対構造

トウネズミモチ、ネズミモチの熟果から前述の Oleuropein, 文献既知の p-Hydroxyphenethyl- β -D-glucoside とともに新配糖体を単離し, Nüzhenide と命名した。本物質およびその誘導体の IR, PMR スペクトルデータから, Nüzhenide は Oleuropein と類似の構造を有し, 分子内に2個の糖を含むことが予想されたため, Nüzhenide を加水分解した所, 上述の p-Hydroxyphenethyl- β -D-glucoside と酸部を得た。酸部は前述の4に導くことによってその構造を明らかにした。さらにエステル結合部位は Nüzhenide の permethylation を行い, 反応産物のメタノリシスによって得られたメチル化糖を GLC で標品と同定することによって決定した。以上の事実から Nüzhenide の絶対構造は8式で示されることを明らかにした。



3. 10-Acetoxyligstroside および 10-Acetoxyoleuropein の単離とそれらの絶対構造

キンモクセイの葉から2種の新セコイリドイド配糖体を単離した。これらの物質および誘導体の PMR スペクトルは, それぞれ Ligstroside および Oleuropein のそれに酷似しており, 互に類似構造をもつことが予想された。そこでこれらを化学的に9に導き, さらに前述の4へ誘導することによって, 新配糖体の構造は 10-Acetoxyligstroside (10) および 10-Acetoxyoleuropein (11) であることを明らかにした。



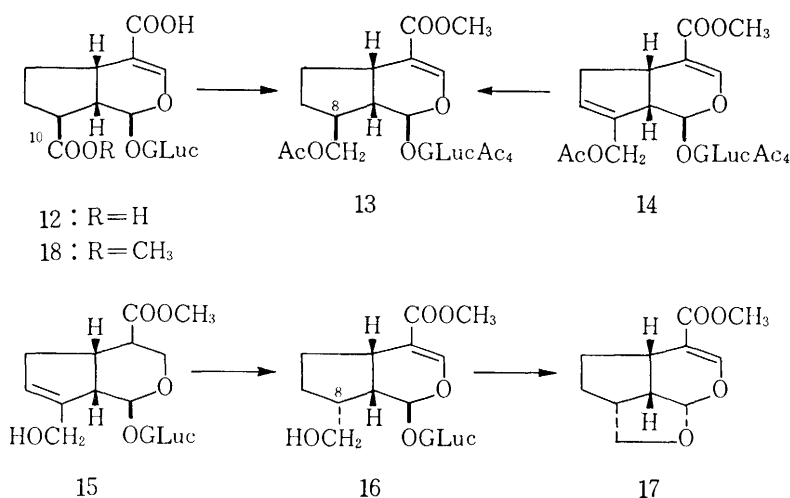
4. Forsythide の単離およびその絶対構造

シナレンギョウの葉の水溶性成分について検索を行い, 新配糖体を単離し, Forsythide と命名した。本物質並びにその誘導体の IR, PMR スペクトルデータから, Forsythide はカルボキシル基を2個有するイリドイド配糖体であることが予想された。また, Forsythide から導いた13は, 絶対構造既知のイリドイド配糖体 Geniposide の pentaacetate (14) を, パラジウム炭素触媒上で水素添加して得られた物質と

同定され、Forsythide の基本骨格を明らかにすることが出来た。また Geniposide (15) を白金触媒上で水素添加した所、13 の C-8 エピマーに対応する 16 が得られたが、この 16 は酸処理によって Anhydrogenin (17) を与えることから、その C-8 位の配置は R、従って 13 では S 配置であることが判明した。以上の事実から Forsythide の絶対構造は 12 式で示されることを明らかにした。

この Forsythide は、C-10 位がカルボン酸にまで合成的に酸化されたイリドイド配糖体としては最初のものである。

尚、Forsythide と同時に単離された Forsythide monomethylester (18) は、おそらく単離の過程で Forsythide から生じた人工産物であろうと思われる。



論文審査の結果の要旨

本研究はオリーブの配糖体として今世紀初頭から存在の認められていた Oleuropein の絶対構造の解明に始まり、その他種々のモクセイ科植物に存在するセコイリドイド、イリドイド配糖体の検索、構造研究へと発展した。

即ち西岡はまず Oleuropein を既知の Asperuloside と化学的に関連づけることによりその絶対構造を確認した。またその過程でスイカズラ科のキンギンボクから単離される Kingiside の構造も明らかにした。次にトウネズミモチ、ネズミモチから新配糖体 Nüzhenide を単離し、Oleuropein に関連のある新規な型の Diglucoside 構造を明らかにした。またキンモクセイから 2 種の新配糖体を単離し 10-Acetoxy-ligstroside と 10-Acetoxyoleuropein であることを認めた。

最後にレンギョウ属植物より新イリドイド配糖体 Forsythide を単離し、それが 8 位に Carboxyl 基をもった新しい型の物質であることを認めその構造を明らかにした。

以上の事実に基づきモクセイ科を構成する 2 つの亜科の中 Oleoideae に属する植物には常にセコイリドイド部分として Oleoside 構造を持つ配糖体が存在するという結論に達した。

以上の業績は植物化学上イリドイド、セコイリドイドの分野において重要な貢献をなしたものである。

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。