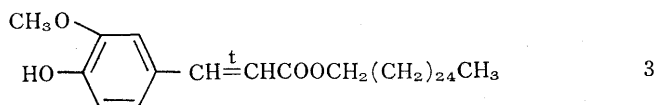
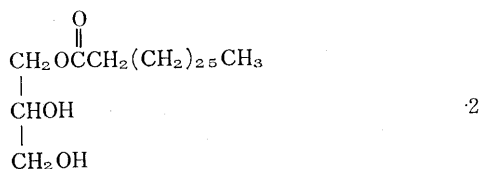
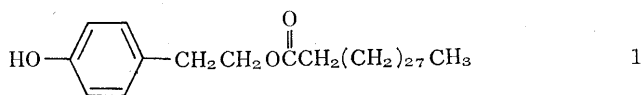


氏 名	陳 成 章 ちん せい しょう (Chen Cheng-Chang)
学位の種類	薬 学 博 士
学位記番号	論 薬 博 第 197 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 7 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	数種のノウゼンカズラ科植物のナフトキノンを 中心とする成分の研究

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

ノウゼンカズラ科 (*Bignoniaceae*) には naphthoquinone 類のうち, シキミ酸-メパロン酸経路により生合成される prenylnaphthoquinone 類が広く分布していることが知られている。同科植物としては約 120 属 650 種が知られているが, 成分研究の対象とされてきたのはそのうち *Tecoma*, *Paratecoma*, *Tabebuia*, *Catalpa*, *Kigelia* の 5 属である。著者は同科の *Catalpa*, *Radermachera*, *Kigelia* の 3 属に属する各 1 種の植物について naphthoquinone 類を中心として成分検索を行ない, 新成分として 6 種の naphthoquinone 類および 3 種の非色素物質を単離し, それらの構造を明らかにした。また, 既知物質として, 3 種の naphthoquinone 類および 6 種の非色素物質を単離同定した。これらの研究により prenylnaphthoquinone 類がノウゼンカズラ科植物において広く分布していることを再認することができた。また



triacontanoic acid またはその誘導体などが常に存在することも認めた。

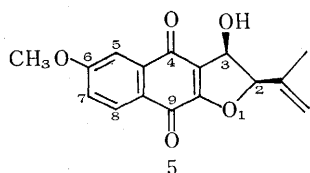
1. キササゲ (*Catalpa ovata* G. Dan.) の材の成分

従来キササゲの材からは catalpalactone, catalponol などの物質の他に 5 種の α -lapachone 類が単離構造決定されていた。今回さらに成分検索を行ない 2 種の新成分 2-(4-hydroxyphenyl) ethyl triacontanoate (1) および 1-octacosanoyl glyceride (2) を単離し、それら自身の各種スペクトルデータ並びに化学変換によりそれらの構造を推定した。その他、既知物質の n-hexacosyl ferulate (3), tetracosanoic acid (4) を本植物からはじめて単離同定した。

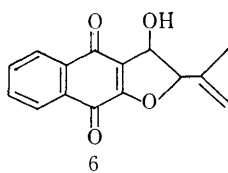
2. センダンキササゲ (*Radermachra sinica* Hemsl.) の材の成分

従来成分研究の全く行なわれていなかったセンダンキササゲの材について成分検索を試み、5 種の新 naphthoquinone 類を単離し、それら自身および諸誘導体のスペクトルデータから、各々の相対構造を 3-hydroxy-6-methoxydehydro-iso- α -lapachone (5), 3-hydroxydehydro-iso- α -lapachone (6), 3, 6-dimethoxydehydro-iso- α -lapachone (7), 3, 5-dihydroxy-6-methoxydehydro-iso- α -lapachone (8), 2-isopropenyl-furano-1, 4-naphthoquinone (9) と推定した。また、既知 naphthoquinone 類 dehydro-iso- α -lapachone (10), lapachol (11) および dehydro- α -lapachone (12) の 3 種も単離し、各々同定した。

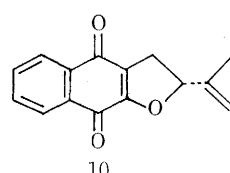
上記の dehydro-iso- α -lapachone 類のうち 6, 10, 7 および 8 は旋光性を示すが 5 はこれを示さない。そこで, chiral shift reagent [Tris (3-trifluoroacetyl- α -camphorate) europium (Ⅲ)] と共に 5, 6, 10 の NMR スペクトルを測定したところ, 5 は完全に 1 : 1 のラセミ体, 6 は 4.2 : 1 の割合で負の旋光度を持つ対掌体を多く含む混合物, また 10 は 4.5 : 1 の割合の正の旋光度を持つ対掌体を多く含む混合物



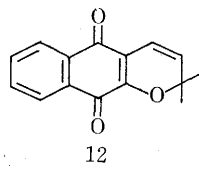
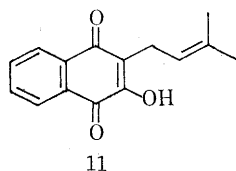
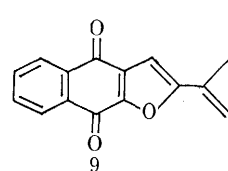
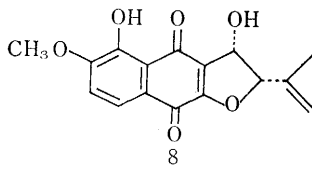
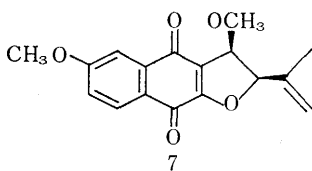
上記物質と対掌体(1:1)



上記物質と対掌体(4.2:1)



上記物質と対掌体(4.5:1)



であることが判明した(7, 8については微量であることと, それらの構造に起因する理由から精査しなかった)。次に6の中優勢な対掌体の絶対構造は Exciton chirality method を適用して図に示すように2R, 3R-配置をとることを明らかにした。また本物質と10とを各々接触還元し, iso- α -lapachone に誘導することにより両者の関連づけを行ない10の中優勢な対掌体は C-2 において6の場合とは逆の配置を持つものであることを明らかにした。さらに7, 8の光学純度は不明であるが, 6とのCDスペクトルの比較により少くともそれらの中の優勢な光学異性体の絶対構造は図に示すようなものであることを推定した。

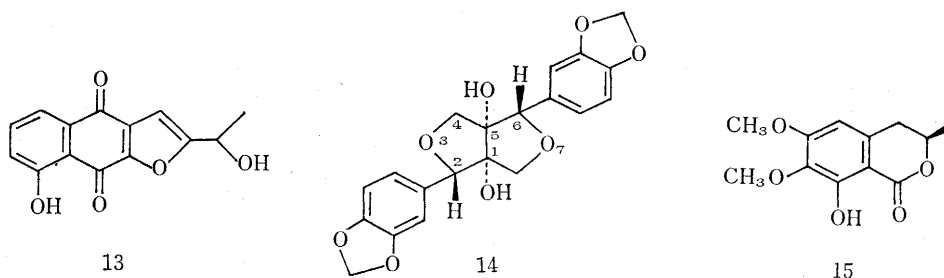
このように同一植物中に酸化段階を異にし同一骨格を持つ成分が各々種々の比の対掌体の混合物として存在することは非常に珍しいことである。そこで各成分の酸化度の高低と立体的要素を組み合わせ、本植物における dehydro-iso- α -lapachone 類の可能な生合成過程についての考察も試みた。

なお本植物からは上記物質以外に非色素物質として triacontanoic acid (4), vanillin, β -sitosterol および前述の 2-(4-hydroxyphenyl) ethyl triacontanoate (1) の4種も単離し各々同定した。

3. ソーセージキ (*Kigelia pinnata* DC.) の材の成分

ソーセージノキの材より1種の新 naphthoquinone を単離し, それ自身および誘導体の各種スペクトルデータより 2-(1-hydroxyethyl)-8-hydroxyfurano-1,4-naphthoquinone (13) であることを推定した。その他, 既知 naphthoquinone として lapachol (11) および dehydro- α -lapachone (12) も単離し各々同定した。従って13もメチル基を1個失ってはいるが当然 prenylnaphthoquinone 系の化合物であると考えられる。

次に1種の新 lignan, kigeliol を単離し, それ自身および分解産物などの各種スペクトルデータより 2R, 6R-bis (3,4-methylenedioxyphenyl)-3,7-dioxabicyclo-[3.3.0]-octan-1R, 5R-diol (14) またはその対掌体であることを推定した。本物質はこのような C-1, 5位に共に3級 OH 基を持つ sesamin-type lignan の最初の例である。



なお本植物からは上記物質以外に, 非色素物質として β -sitosterol, vanillin, kigelin (15), triacontanoic acid を単離し各々同定した。

論文審査の結果の要旨

ノウゼンカズラ科植物のナフトキノ系物質の研究は二, 三の例を除けばいずれも新しく, またその数も比較的少数である。著者は台湾産のセンダンキササゲを中心に3種の同科植物について主としてナフト

キノン類の検索を行い、多くの新しい成果を得た。

即ち、まず多数のナフトキノン誘導体をふくむことで知られるキササゲの材について成分の再検索を行い2種の新物質を単離し各々、2-(4-hydroxyphenyl) ethyl triacontanoate と 1-octacosanoyl glyceride であることを明らかにした。

次にセンダンキササゲから5種の新ナフトキノンを単離し、各々の相対構造を3-hydroxy-6-methoxy-dehydro-iso- α -lapachone, 3-hydroxydehydro-iso- α -lapachone, 3, 6-dimethoxydehydro-iso- α -lapachone, 3, 5-dihydroxy-6-methoxydehydro-iso- α -lapachone, 2-isopropenylfurano-1, 4-naphthoquinone と推定した。またこの他に既知の dehydro-iso- α -lapachone, lapachol, dehydro- α -lapachone の3種のキノンも単離した。次にこれらの中不斎炭素を持つものについては立体構造の研究を行い光学活性なものについては絶対構造も明らかにした。なお、この際、生合成的に関連の深いこれら一連のキノン類がある時はラセミ体として、またある時は対掌体の非等量混合物として存在するという非常に珍しい現象を見出し、これらの生合成過程に関する考察も試みた。

この他ソーセージノキからは若干の既知物質と共に2種の新物質を単離し各々、2-(1-hydroxyethyl)-8-hydroxyfurano-1, 4-naphthoquinone と 2S, 6S-bis (3,4-methylenedioxy-phenyl)-3, 7-dioxabicyclo-[3,3,0]-octan-1 R, 5 R-diol とであることを明らかにした。後者は1,5位に3級水酸基をもつ sesamin 型リグナンの最初の例である。

これらの成果はノウゼンカズラ科植物成分、特にナフトキノン類について新しい知見を加えた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。