

氏 名	魚 部 健 市 うお べ けん いち
学位の種類	薬 学 博 士
学位記番号	論 薬 博 第 247 号
学位授与の日付	昭 和 56 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	GC 及び GC-MS 分析によるイリドイド系配糖体の検索及び アジサイの一新型セコイリドイド配糖体の構造に関する研究

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

イリドイド系配糖体の検索に Gas chromatography (GC) あるいは Gas chromatography-Mass spectrometry (GC-MS) を系統的に適用した研究は従来全くみあたらなかった。そこで著者はイリドイド系配糖体の検出に GC 及び GC-MS を導入し、より正確な配糖体検出法を確立すべく本研究を開始した。

先ず、構造既知のイリドイド及びセコイリドイド配糖体33種についてトリメチルシリル化後、4種のシリコン系カラム OV-1, OV-17, OV-210, OV-225 を使用して GC 分析を行い全ての配糖体を検出することに成功するとともに、それらが真に配糖体自身によるものであることを GC-MS により確認した。さらに上記配糖体のほとんどについて、特徴的なフラグメントイオンを手掛かりとすればイリドイド系配糖体であることを認識できることを認めた。

次に、配糖体成分既知のアメリカヤマボウシ *Cornus florida* L., ヘクソカズラ *Paederia scandens* (Lour.) Merrill var. *mairei* (Leveille), キンギンボク *Lonicera morrowii* A. Gray に本法を適用し、本法がイリドイド系配糖体の検索に充分使用できることを確認した。

さらに配糖体成分未知のヘツカニガキ *Adina rasemosa* (Sieb. et Zucc.) Miq., タニワタリノキ *Adina pilulifera* (Lam.) Franch. ex Drake, オオバナアリアケカズラ *Allamanda cathartica* var. *schottii* (Pohl) Rafill およびヒイラギ *Osmanthus heterophyllus* (G. Don) P. S. Green に本法を適用し loganin, sweroside, secologanic acid, morroniside, plumieride, ligustroside など既知配糖体を検出するとともに新配糖体 secologanoside 11-methyl ester の存在を認めこれらの方法が植物の含有イリドイド系配糖体の検出に簡便かつ有力な手段となることを示した。

そこで次に現在分類的に最も混とんとした状態にある科の一つとされているユキノシタ科の諸植物にこれらの方法を適用し化学的植物分類学の立場から検討しようと試みた。

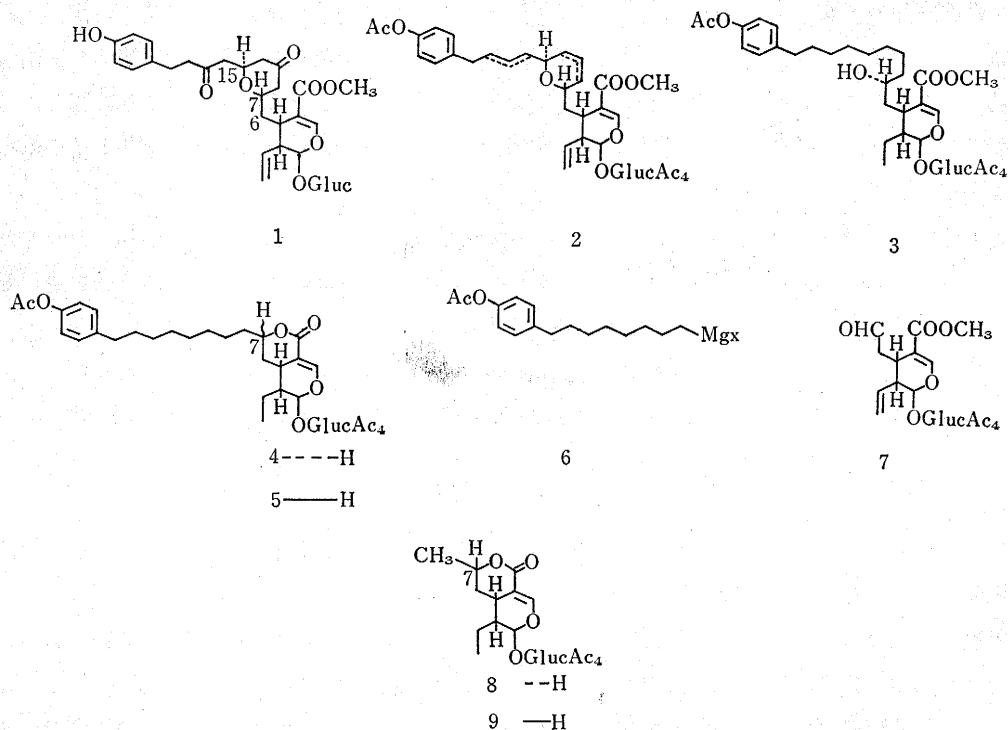
ユキノシタ科4亜科9属23種の植物につきこれらの方法により検索を行った結果、その範囲ではイリドイド系配糖体はアジサイ亜科2属に分布するのみであることを認めた。例数はまだ僅かではあるが、形態学的にアジサイ亜科をユキノシタ科から分離して独立さすべきであるという説はこのように化学分類学の

立場からも支持されるようである。

検索した植物のうちアジサイ *Hydrangea macrophylla* (Thunb.) Ser. var. *macrophylla* についてはさらに詳細に成分検索を行い、その結果既知の secologanin, loganin, sweroside, secologanic acid の他、一新型セコイリドイド配糖体 hydrangenoside A を単離した。

hydrangenoside A (1) 及びその誘導体は無晶型物質であるため構造研究にX線解析を行うことはできなかった。その構造は ^1H NMR, ^{13}C NMR を始め各種のスペクトルの解析及び biogenesis の検討から phenylpropanoid-polymalonate 経路で生じた C-15 単位中間体に secologanin がアルドールタイプの縮合をし、脱炭酸して生じた配糖体であると推定された。さらに1の構造は、その化学的分解および分解生成物を secologanin を出発原料として半合成することにより、1式であることが明らかとなった。即ち、1をアセチル化、 NaBH_4 還元、メシル化、脱メシル化反応に付しオレフィン混合物(2)に誘導しこれを酢酸中 Pd-C 上接触還元し付したところ数種の還元生成物が得られた。このうち特に3はメシル化の条件で容易にラクトン環を形成し還元生成物の一つ4のC-7位立体異性体5を与えた。4, 5のC-5, C-7位のプロトンの配置は、NOE 実験からそれぞれ trans, cis であると判明した。

この両者は絶対構造既知の secologanin tetraacetate (7) と4, 5のC-7位側鎖部分にあたる6との Grignard 反応により合成された。次に1のC-7位の立体配置は、secologanin から誘導した4, 5のモデル化合物(8, 9)についても考察した結果、S配置であると推定された。



一方1のC-15位の絶対配置は、その pentaacetate の NOE 実験によりC-6メチレン基とC-15プロトンとが cis 位にあることが明らかになったのでS配置と推定された。

したがって hydrangenoside A の絶体構造が 1 であることが明らかになった。本配糖体は前述のようにアジサイの成分として著名な hydrangenol と生合成的に関連が深く、従来例を見ない新型のセコイリドイド配糖体である。

論文審査の結果の要旨

イリドイド系配糖体の検索にあたり GC あるいは GC-MS を系統的に応用した研究はこれまで見当らなかったが著者はまずこれらの方法を応用して配糖体の正確な検出法を確立することを試みた。そのために構造既知のイリドイド配糖体およびセコイリドイド配糖体多数につき GC 分析を行い全ての配糖体を検出することに成功した。次にこれらの配糖体について GC-MS 法を適用し特徴的なフラグメントイオンに基づいてそれらの大部分がイリドイド系配糖体であることを認識しうることを明らかにした。

次に配糖体成分既知の数種の植物についてこの方法を適用し、イリドイド系配糖体の検索を充分なしうることを認めた。以上の知見に基づき配糖体成分のまだ検索されていなかった 4 種の植物に本法を適用し新配糖体 secologanin 11-methyl ester をふくめ数種の配糖体を検出することに成功した。

そこでこの方法を分類学的に問題の多いユキノシタ科の植物に適用し化学分類学的検討の端緒を得ようと試みた。著者はユキノシタ科 4 亜科 9 属 23 種の植物について検索を行ったがその範囲ではイリドイド系配糖体はアジサイ亜科 2 属に存在するのみであることを認めた。

この研究の過程でアジサイ (*Hydrangea macrophylla* (Thunb.) Ser. var. *macrophylla*) から既知の loganin, secologanin, secologanic acid, sweroside と共に一新配糖体 hydrangenoside A を単離し種々検討した結果その構造を明らかにした。この物質は phenylpropanoid-polymalonate 経路で生じた C-15 単位と secologanin とがアルドール型縮合をし脱炭酸して生じた従来例を見ない全く新しい型のセコイリドイド配糖体で同じアジサイに存在するイソクマリンの一種 hydrangenol と生合成的に深い関連をもつ物質であると考えられる。

以上の成果は植物化学上興味ある新しい知見を加えたものであり、本論文は薬学博士の学位論文として充分価値あるものと認める。