

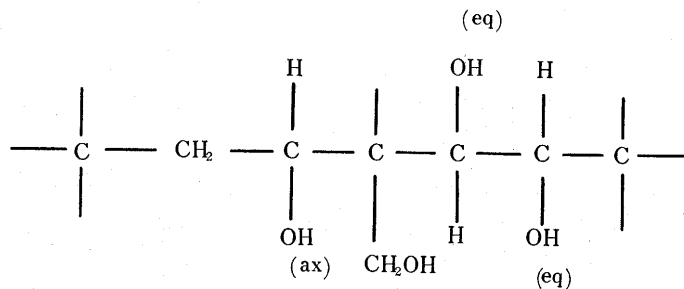
氏 名	長 谷 川 昌 久 は せ がわ まさ ひさ
学位の種類	薬 学 博 士
学位記番号	論 薬 博 第 65 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 9 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Jegosapogenol 及び関連 triterpenoids の構造研究

論文調査委員 (主 査)
教授 犬伏康夫 教授 上尾庄次郎 教授 井上博之

論 文 内 容 の 要 旨

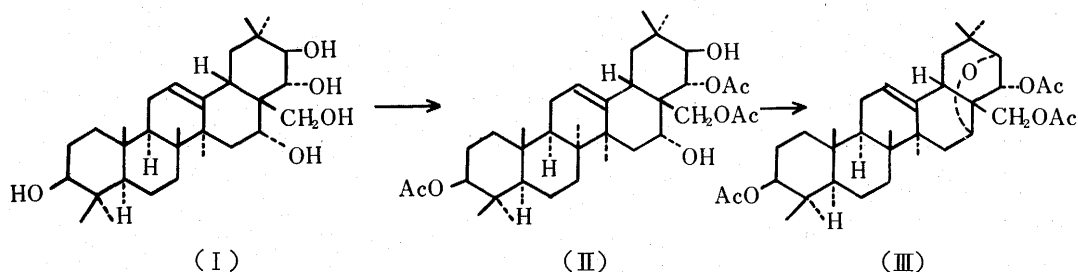
エゴノキ *Styrax japonica* Sieb. et Zucc. の果皮は古くから魚毒、洗濯剤として使われてきた。その用途からわかる様にその果皮にはサポニンの含まれている事が予想されたが、実際1899年、S. Keimatsu は一種のサポニンを単離し、エゴサポニンと命名した。その後多くの研究者により精力的な研究が行なわれたが、その構造は確立されていなかった。著者は文献記載の方法に従って単離したエゴサポニンのアグリコンである Jegosapogenol 及び関連 triterpenoids について構造研究を行なった。

1) Jegosapogenol, $C_{30}H_{50}O_5$, m. p. 326~330° (decomp.), $[\alpha]_D^{25} +30^\circ$ (ピリジン) は UV で 203m μ (ϵ 6,000) に孤立二重結合の吸収極大を示した。著者はまず Jegosapogenol の五つの酸素原子がすべて水酸基として存在する事を示し、次にそれらの水酸基の個々の性質を明らかにすると共にそれらの相互関係を確立して Jegosapogenol が次の部分構造(A)を有している事を示した。



2) Jegosapogenol 及びその tetra-acetate のマスペクトル及び SeO_2 酸化反応並びに誘導体の NMR スペクトルを考察して Jegosapogenol がその四つの水酸基をD, E環に有する β -アミリン型トリテルペンアルコールである事を示した。以上の結果及び Jegosapogenol-tri-acetate の分子内エポキシ化反応

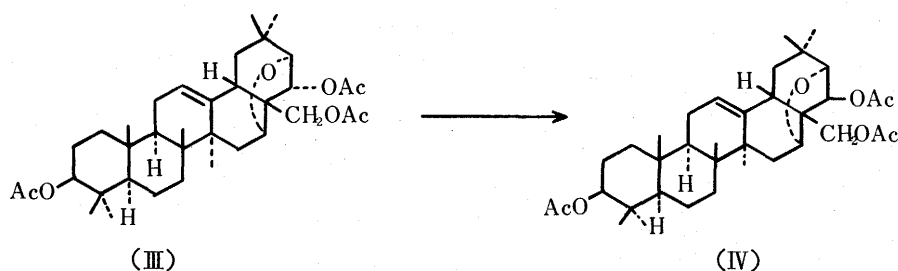
(II→III) より Jegosapogenol の構造がその絶対配位も含めて (I) 式である事を確立した。



3) Jegosapogenol の retro-aldol 反応, 四酢酸鉛との反応及びアセトニド反応により得られる複雑な興味ある実験結果は (I) 式を考えることでよく説明できた。

4) Jegosapogenol の構造研究中, 著者の研究とは独立に A.K.Barua 等により *Barringtonia acutangula* Gaertn の果実のトリテルペノイドである Barringtogenol C の構造が化学反応を基礎として発表された。これは著者が Jegosapogenol に対して提出した構造式と平面構造式は同じであるが, Barringtogenol C に含まれる α -グリコールの配位は trans-diaxial (21α -OH; 22β -OH) が与えられており, 著者は NMR データから trans-diequatorial (21β -OH; 22α -OH) を与えた。その後直接標品を比較した結果, 両者の同一である事がわかった。そこで α -グリコールの立体化学を明らかにすべく 16α , 21α -epoxy- 3β , 22α , 28 -triacetyl jegosapogenol (III) から 22β 異性体 (IV) を合成してそれらの NMR データの比較から C-21, C-22 の立体配位は Barua 等の提出式は誤りであり, 著者の提出した構造式で正しいことを明確にした。

さらにこの結果を用いて既に構造式の提出されている Barringtogenol D, Aescigenin, Protoaescigenin 及び Isoaescigenin の C-21 及び C-22 の絶対配位を訂正した。



論文審査の結果の要旨

エゴノキの果皮は古くから魚毒, 洗濯剤として用いられ, その用途から推察されるように, サポニンが含有されていることが予想されていた。1899年に慶松は一種のサポニンを単離し, エゴサポニンと命名, ひきつづき多くの研究者により, そのアグリコンであるエゴサポゲノールの研究が行なわれて来たがその化学構造を確定するには至らなかった。

本論文はこのエゴサポゲノールの構造決定と, これと化学構造的に関連のある数種のトリテルペンのこ

れまで提出されていた構造の訂正に関するものである。

著者は先ずエゴサポゲノールの分子中の5個の酸素官能基がすべて水酸基であることを証明し、ついで個々の性質、それらの相互関係を決定した。さらにマスマスペクトル、核磁気共鳴スペクトルなどの結果を考察して、エゴサポゲノールの構造を絶対配位をも含めて確定した。又この構造研究の途中に行なわれた逆アルドール反応、四酢酸鉛による酸化反応、アセトニド化反応などにより得られる反応成績体の構造をも確定した。

著者の研究と前後して他の研究者により、エゴサポゲノールあるいはこれに関連のあるトリテルペンがエゴノキとは異なる植物より単離、構造研究がされるようになって来たが、著者はエゴサポゲノールの構造は著者の提出したものが正しいことを積極的に証明すると共に、これと化学的な関連づけにより既に提出されている構造の誤りを指摘し、バリングトーゲノールD、エスチゲニン、プロトエスチゲニン、およびイソエスチゲニンのC-21, C-22の絶対配位を訂正し、それらの正しい構造を提出した。

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。