

氏 名	西 村 洋 にし むら ひろし
学位の種類	薬 学 博 士
学位記番号	薬 博 第 174 号
学位授与の日付	昭 和 54 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	アカネ科植物のイリドイド配糖体に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 井 上 博 之 教 授 藤 田 栄 一 教 授 犬 伏 康 夫

論 文 内 容 の 要 旨

クチナン *Gardenia jasminoides* Ellis forma *grandiflora* [L] Makino の配糖体成分の研究に端を発し、種々のアカネ科植物に含まれる主として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、各々の絶対構造を決定した。それらは全て絶対構造既知の geniposide (1) との化学的な関連づけにより達成された。また上記の仕事と関連して 1 よりキョウチクトウ科植物の複雑な構造をもつイリドイド配糖体 plumieride (2) への biogenetic type の化学変換の試みにも成功した。なお gas chromatography (GC), gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) などの手段により、多数のアカネ科植物につきイリドイド系配糖体の検索を行い、その結果に基づき chemotaxonomy 的考察を加えた。

1) Gardenieae 族植物の配糖体成分

- (a) クチナン, *G. jasminoides* の配糖体—gardoside (3), 10-acetyl geniposide (4), geniposidic acid (5), scandoside methyl ester (6), picrocrocinic acid (7).

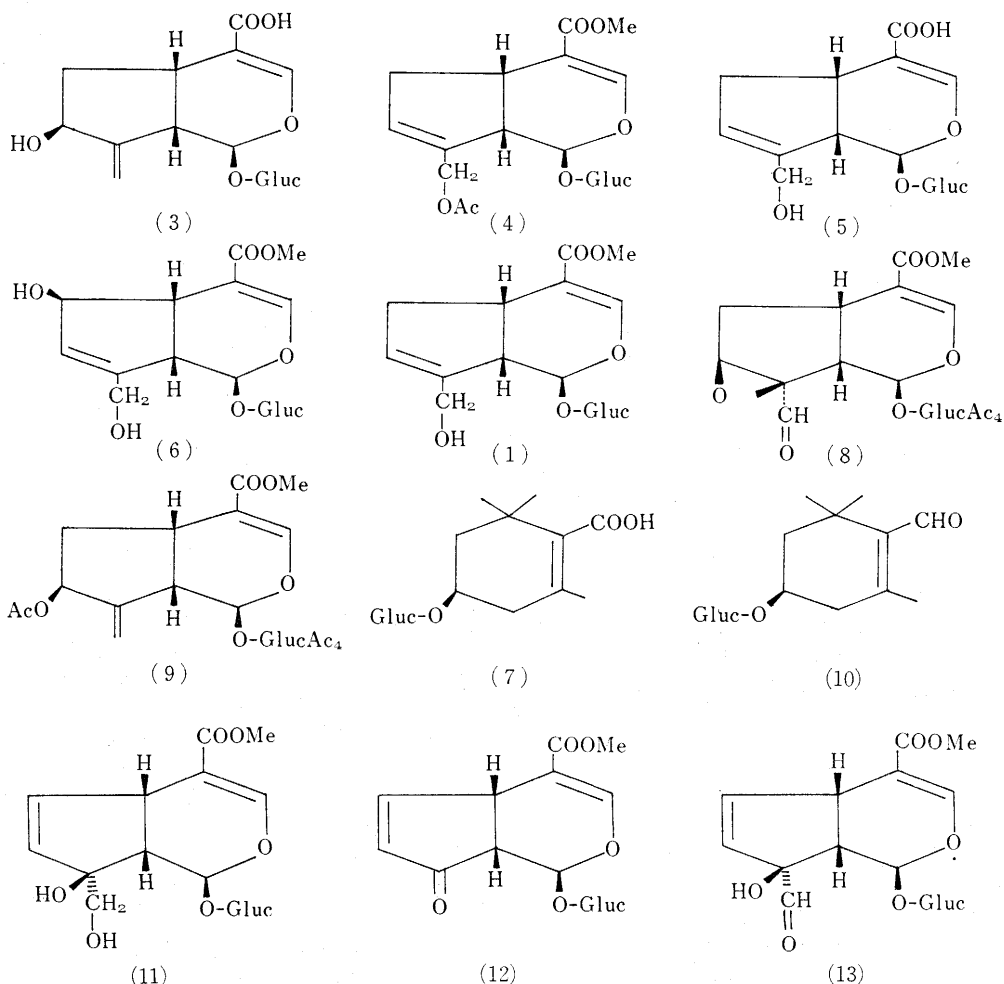
クチナンから新たに表記 5 配糖体を単離した。

このうち gardoside は、その pentaacetate methyl ester を geniposide (1) より出発し、8 を経て製造した物質 9 と同定することにより 3 式の絶対構造をもつことが明らかにされた。

10-acetyl geniposide, geniposidic acid, scandoside methyl ester も geniposide (1) との化学的関連づけにより、それぞれ 4 式、5 式、6 式をもつことが証明された。また、picrocrocinic acid は絶対構造既知の picrocrocin (10) との関連づけにより、7 式をもつことが証明された。

- (b) シマミサオノキ, *Randia canthioides* champ. ex Benth. の配糖体—randioside (12), 10-dehydrogardenoside (13).

シマミサオノキより、主成分 gardenoside (11) の他に、2 種の新イリドイド配糖体をアセチル体として得た。これらのアセチル体には PMR スペクトルの分析により推定構造式が与えられた。これら両配糖体は微量の為、そのままでは十分精製できなかったが PMR スペクトルにより粗配糖体はアセチル基をもたないことがわかったのでそれぞれに 12 式、13 式が推定された。



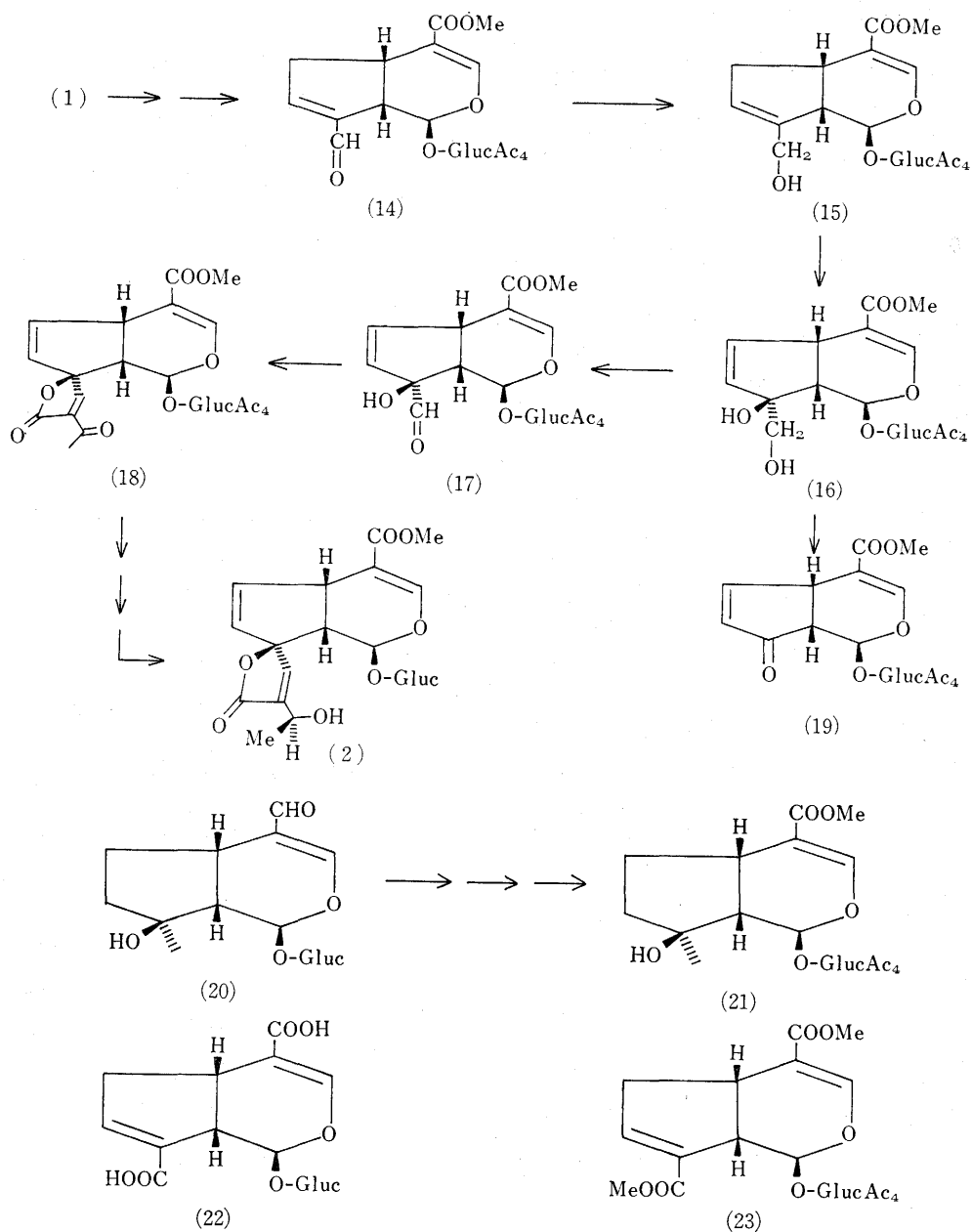
2) geniposide (1)から plumieride (2)への biogenetic type の変換反応及び randioside の絶対構造。

geniposide (1)を出発原料とし、10-dehydrogardenoside tetraacetate (17)を中間体とする plumieride (2)への biogenetic type の変換反応を下記の経路により達成することができた。また、この過程で1の randioside tetraacetate (19)への誘導も行い、randioside (12)の絶対構造を化学的に明らかにすることに成功した。

3) Ixoreae 族植物の配糖体成分。

(a) サンダンカ, *Ixora chinensis* Lam. のイリドイド配糖体—ixoroside (20), ixoside (22)。

サンダンカより2種の新イリドイド配糖体 ixoroside および ixoside を単離した。ixoroside は11-アルデヒド基をもつ珍しい配糖体である。その誘導体 (21)が geniposide (1)より誘導された物質に一致したので、その絶対構造が20であることは証明された。ixoside は10,11-ジカルボン酸である。本配糖体も、それから誘導した23が geniposide (1)より誘導した物質と一致することにより、絶対構造22式をもつことが証明された。

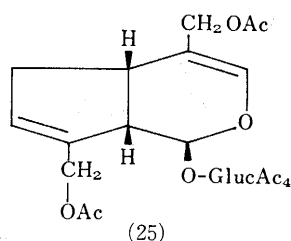
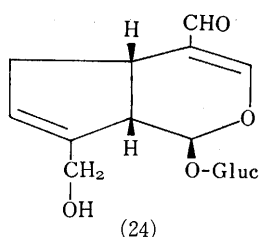


(b) ギョクシンカ, *Tarenna kotoensis* Kan. et Sas. var. *gyokushinka* のイリドイド配糖体—tarenoside (24).

ギョクシンカの配糖体 tarennoside も、それから誘導した alcohol 体(25)が geniposide (1)から誘導されたものと一致したので24の絶対構造をもつことが証明された。

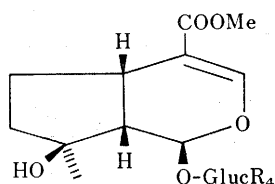
4) Mussaendeae 族植物の配糖体成分

コンロンカ, *Mussaenda parviflora* Miq. およびヒロハノコンロンカ, *M. shikokiana* Makino の

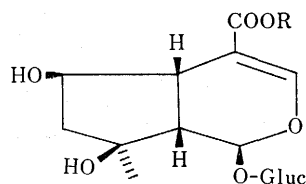


イリドイド配糖体—mussaenoside (26), shanzhiside methyl ester (27).

両植物とも mussaenoside と shanzhiside methyl ester を含有する。mussaenoside は先に述べた ixoroside (20)に対応する 11-carbomethoxy 体である。その tetraacetate は ixoroside (20)から誘導した 21 と一致したから mussaenoside が 26 式を持つことは証明された。また shanzhiside methyl ester (27)の構造は、その pentaacetate が shanzhiside (28)から誘導したものと一致したので証明された。ただ、28 の C-8 位の立体配置は従来 PMR スペクトルの経験則より推定されていたにすぎなかったが、今回これを化学的に証明することに成功した。



(21) : R=Ac



(28) : R=H

5) アカネ科植物に関する chemotaxonomy 的考察

アカネ科植物は、その数およそ5000種にもおよび、一科としては莫大な数の植物を擁している。従って、著者がしらべたものはそのごく一部にすぎない。しかし、従来得られている結果もあわせて考慮すると本科植物のイリドイド配糖体の分布には chemotaxonomy 的に大きな特徴があるらしいことがわかった。

即ち、アカネ科植物はイリドイド系配糖体を指標とする時、3群に大別される。第1群は loganin, セコイリドイド配糖体およびインドールアルカロイド類を含む群 (Cinchonoideae Urophyllloideae, Pomazotoideae, Guettardoideae), 第2群は gardenoside 等を含む群 (Ixoroideae), 最後に第3群は asperuloside 類縁体を含む植物群 (Rubioidae) である。

この観点に立ち、アカミズキ *Wendlandia formosana* Cowan, *Hamelia patens* の分類上の地位について示唆を与えた。

論文審査の結果の要旨

アカネ科植物にはイリドイド配糖体、あるいはそれと生合成的に関連の深いインドールアルカロイドを

ふくむものが多数知られている。西村は本科植物中 Gardenieae, Ixoreae, Mussaendeae 族諸植物についてイリドイド配糖体の検索単離, 新配糖体についての構造解明を行った。またその間キョウチクトウ科のインドソケイにふくまれる複雑な構造のイリドイド配糖体 plumieride の半合成を行った。その他多数の本科植物についてイリドイド配糖体の検索を行い, イリドイド系物質を指標とする本科植物についての化学分類学的考察を行った。

即ち Gardenieae 族植物としてはクチナシ, シママサオノキをとりあげ, 前者からは gardoside, 10-acetylgeniposide, geniposidic acid, scandoside methyl ester, picrocrocic acid (非イリドイド) を, 後者からは randioside, 10-dehydrogardenoside を新配糖体として単離し, 各々の構造を明らかにした。またこの間クチナシの配糖体 geniposide を plumieride に誘導し後者の構造に確証をあたえた。

Ixoreae 族植物としてはサンダンカ, ギョクシンカをとりあげ, 前者から単離された ixoroside, ixoside, 後者から得られた tarennoside の構造を明らかにした。

また Mussaendeae 族植物としてはコンロンカ, ヒロハノコンロンカについて検討し, 両者に含有される mussaenoside の構造を明らかにした。

最後にアカネ科の多数の植物につき GC, GC-MS などの方法も駆使しイリドイド系物質の検索を行い, 従来得られていた知見も考慮し, イリドイド系物質を指標とする時アカネ科植物は3群に大別出来ること, さらにこの観点に立って植物の分類上の地位を論じうることを示した。

以上の業績は植物化学上に有意義な新知見を加えたもので薬学博士の学位論文として価値あるものと認める。