

氏 名	加 藤 篤 かとう あつし
学 位 の 種 類	農 学 博 士
学 位 記 番 号	論 農 博 第 713 号
学位授与の日付	昭 和 52 年 7 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	オヒルギ (<i>Bruguiera</i>) 属植物に含まれる有機イオウ化合物に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 中 島 稔 教授 小清水弘一 教授 深 海 浩

論 文 内 容 の 要 旨

ヒルギ科 (*Rhizophoraceae*) のオヒルギ (*Bruguiera*) 属植物は、熱帯地方の泥土の多く堆積した河口付近の海岸に生育している常緑木本植物である。本論文はこれらの植物に含まれる有機イオウ化合物について調査、研究した結果をとりまとめたものである。

マレー半島および奄美大島で採集したヒルギ科植物12種類の樹皮および木部について、イオウ化合物の検出試験を行い、比較的強い呈色反応を示したオヒルギ (*Bruguiera conjugata* MERR.) について、その成分の単離を試みた。

オヒルギの材および樹皮のクロロホルム抽出液をシリカゲルのカラムクロマトグラフ法に付し、ニトロプルシッドナトリウム試薬ならびに塩化パラジウム試薬でそれぞれ赤紫色および黄色を呈する区分から2種類の新化合物を単離し、brugierol (I. mp. 84°), isobrugierol (II. 液体; アセテート mp. 63.5°) と命名した。またシロバナヒルギ (*Bruguiera cylindrica* BL.) からは、これら2成分の他に液状の新物質 (III) を単離した。

化合物 I と II の分子式はともに $C_3H_6O_2S_2$ で、その UV, IR, NMR, MS などのスペクトル解析から、I および II の平面構造はともに 4-hydroxy-1,2-dithiolane-1-oxide であることが判った。そして立体構造については、稀釈法による IR や、シフト試薬 Eu (dmp), 添加時の NMR 解析から、I はスルフィニル基に結合する酸素が C_4 -水酸基とシス型、II はトランス型配位を有することを証明した。さらに両化合物の N-ethylcarbamate の結晶をつくり、X線構造解析を行って両化合物の立体配座を確認した。

化合物 III は熱や空気に極めて不安定なため、その誘導体の元素分析値や種々の物理化学的測定値から、その構造は 4-hydroxy-1,2-dithiolane であることを明らかにした。

つぎに I および II を合成するため、1,2-dithiolane 環の新しい合成法をみつけた。

〔合成法-1〕 1,3-dimercapto-2-propanol を非プロトン系の溶媒に溶かし、窒素気流中氷冷下で methyl (carboxysulfamoyl) triethylammonium hydroxide inner salt を滴下することにより 4-hydroxy-1,2-

dithiolane(Ⅲ)を合成、これを H_2O_2 など酸化してⅠおよびⅡを合成した。

〔合成法-2〕 1,3-dichloro-2-propanol に水、エタノール、クロロホルム混合溶媒中60°C で Na_2S_4 を作用させると、5-hydroxy-1,2,3-trithiane が生成する。これをメタクロル安息香酸で処理すると、酸化的脱イオウ反応がおこり、目的とする dithiolane 環を得た。

さらに上記の合成経路で 1,2-dithiolane および ν -trithiane の14種類の誘導体をつくり、9種類の昆虫について殺虫試験を行った。その結果、4種類のカーバメイト誘導体が、チカイエカ幼虫、ヒメトビウソカ、ツマグロヨコバイなどに対して顕著な殺虫活性を示した。また 5-N, N-dimethylamino-1,2,3-trithiane はニカメイガ幼虫に対して nereistoxin と同程度の強い活性を示した。

論文審査の結果の要旨

熱帯地方の河口近くの海岸に生育するヒルギ科植物については、これまで化学的研究が少なく、僅かに4種類のアルカロイドが単離されたにすぎない。著者はマレー半島や奄美大島で採集した12種類のヒルギ科植物について、生理活性の立場から有機イオウ化合物に焦点をあてて検索し、オヒルギから2種類、シロバナヒルギから1種類の新しい1,2-dithiolane 化合物を単離し、それらの平面ならびに立体構造を種々な機器分析法を駆使して確定した。これまでに天然物から dithiolane 化合物が単離された例は少なく、nereistoxin など数化合物にすぎない。とくに著者が単離した有機イオウ化合物は、五員環スルホキシド構造をもつ珍しい新化合物である。著者はこれらの化合物を、新たに考案した合成法を用いて合成し、さらに14種類の誘導体をつくって殺虫試験を行ない、顕著な活性をもつ化合物をみつけている。

このように本論文は、これまであまり研究されていなかったヒルギ科植物の有機イオウ化合物について検索し、dithiolane 環をもつ新化合物を単離、構造決定し、その誘導体の生理活性について興味ある知見を得たもので、天然物化学の分野に寄与するところが大きい。

よって、本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。