



Title	ヒガンバナのフェノール性塩基の構造研究
Author(s)	矢内原, 昇
Citation	大阪大学, 1959, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27728
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

【 6 】

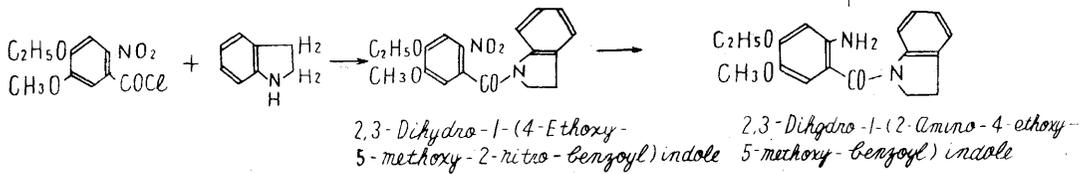
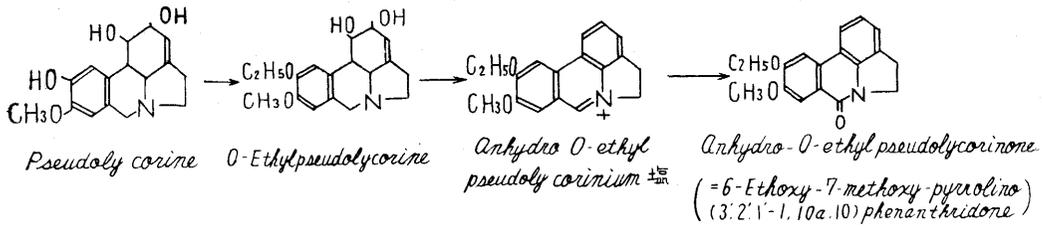
氏名・(本籍)	矢 内 原 昇 や なご ばら のぼる
学位の種類	薬 学 博 士
学位記番号	第 6 6 号
学位授与の日付	昭 和 34 年 12 月 5 日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	ヒガンバナのフェノール性塩基の構造研究
	(主 査) (副 査)
論文審査委員	教 授 上尾庄次郎 教 授 堀井 善一 教 授 吉岡 一郎

論 文 内 容 の 要 旨

著者はヒガンバナのフェノール性塩基の化学構造の研究に従事し、既知のフェノール塩基、即ち pseudolycorine, norpluviine 及び demethylhomolycorine の化学構造を以下の通り決定することができた。

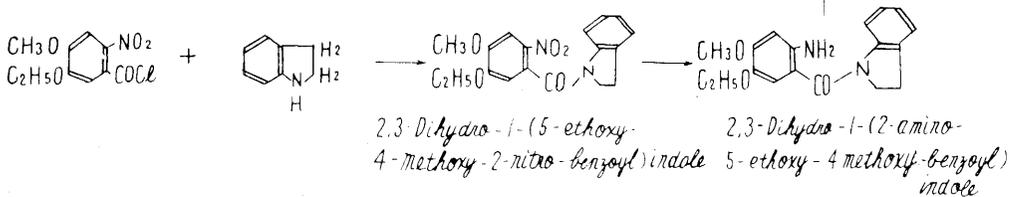
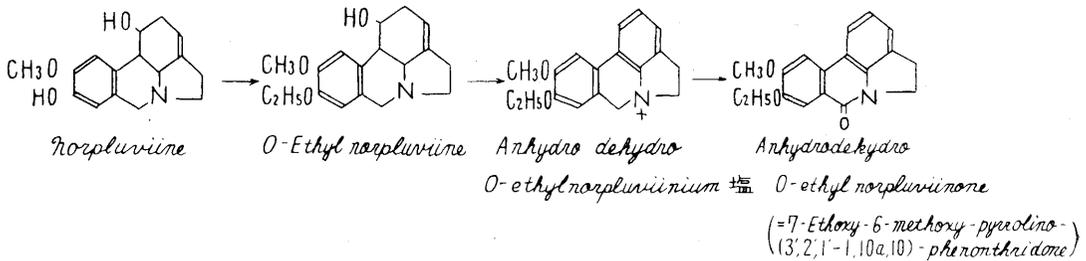
pseudolycorine は 1932年近藤、富村、石渡によって発見されたフェノール塩基である。その標本は後に上尾教授に受けつがれたのであるが、その塩基の分量が僅少であったので著者は新しく植物よりの抽出を試みたが産地の異なるため不幸にして pseudolycorine を抽出することができなかった。しかし Wildman 等により King-Albred よりの新アルカロイド methylpseudolycorine は pseudolycorine の O-methye 体に外ならないことが明らかにされ、且つ methylpseudolycorine の構造が決定されたので著者に残された問題は pseudolycorine のフェノール性水酸基の位置の決定のみとなった。そこで著者は pseudolycorine をエチル化して、O-ethylpseudolycorine とし、酸塩化磷で anhydro-O-ethylpseudolycorinium 塩にみちびき、これを赤血塩で酸化して anhydro-O-ethylpseudolycorinone とした。この物質は 6-ethoxy-7-methoxypyrrolino (3',2',1',10a,10) pyrrolino (3',2',1',-1,10a,10) phenanthridone か或は 7-ethoxy-6-methoxy-pyrrolino (3',2',1'-1,10a,10) phenanthridone のいずれかに一致する筈であると考え、さきに lycorine の構造研究に於て著者が行った pyrrolino-phenanthridone 合成法を応用して、これ等2種の化合物を夫々 2,3-dihydro-1-(4-ethoxy-5-methoxy-2-nitro-benzyl) indole 及び 2,3-dihydro-1-(5-ethoxy-4-methoxy-2-nitro-benzyl) indole より合成した。

その結果、上記 anhydro-O-ethylpseudolycorinone はその中の一つ 6-ethoxy-7-methoxypyrrolino (3',2',1',-1,10a,10) phenanthridone に全く一致する事が証明されたので pseudolycorine の構造は確定した。以上の経過を式で表わすと次の通りである。



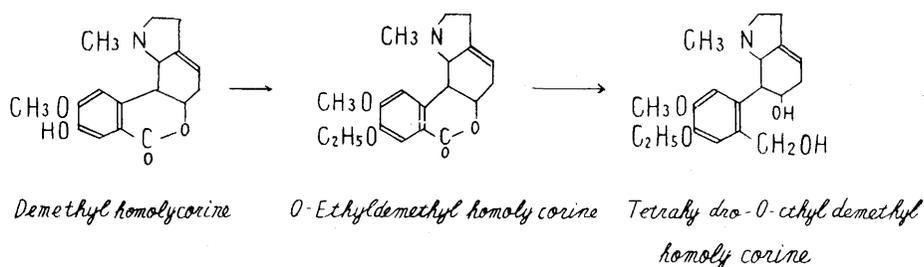
norpluviine はかつて近藤、池田により分離されたフェノール塩基であるが微量のため、何らの研究も行われずにあつたものである。その後、上尾、矢島が独立して本塩基を発見した。

norpluviine をメチル化すれば pluviine に一致する。一方 pluviine は既にその構造が明らかにされているから norpluviine のフェノール性水酸基の位置さえ決定すればその構造は解明されるわけである。そこで先づ norpluviine をエチル化して O-ethylnorpluviine とし、これを無酢で処理してえられた4級塩を赤血塩で酸化して anhydrodehydro-O-ethylnorpluviinone にみちびいた結果、本物質は 7-ethoxy 6-methoxypyrrolino-(3', 2', 1', 1, 10a, 10) phenanthridone に一致することが明らかになった。よって anhydrodehydro-O-ethylnorpluviine の構造が確定し、norpluviine のフェノール性水酸基の位置が確定された。この経過は次式の通りである。



最後に demethylhomolycorine は著者により発見されたフェノール塩基である。本塩基をメチル化すると homolycorine に一致することからかく命名したのである。homolycorine の構造は既に上尾、矢島らにより証明されているから、本塩基の構造もフェノール性水酸基の位置のみを明らかにすれば確定する

である。そこで demethylhomolycorine をエチル化して O-ethyl demethylhomolycorine にみちびき、これを Lithium aluminumhydride で還元して tetrahydro-O-ethyl demethylhomolycorine とし tosy lchloride と pyridine で処理した後、得られた4級塩を真空熱分解に付し、7-ethoxy-6-methoxy pyrrolino (3',2',1'1,10a10) phenanthridone を得た。この経過は次表に示す通りであって、かくて demethylhomolycorine のフェノール性水酸基の位置が明らかになり、したがって本アルカロイドの構造が確定されたのである。



以上著者はヒガンバナの微量成分である上記三種のフェノール塩基を上述の方法で分解していずれも pyrrolino phenanthridone 体にみちびき、これを著者がさきに考案したこの種化合物の一般合成法に準じて合成したものと一致させることによって、その構造研究を完成することができたのである。

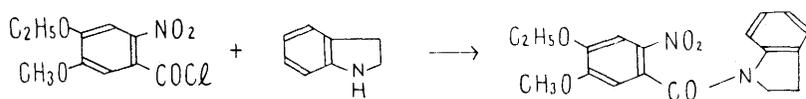
論文の審査結果の要旨

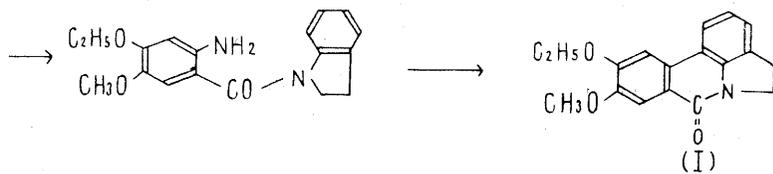
本論文はヒガンバナの鱗茎中に含まれる三種のフェノール性塩基すなわちプソイドリコリン、ノルプルベインおよびデメチルホモリコリンの化学構造について研究を行い、これを決定したものである。

1. プソイドリコリン

著者以前の研究者によってこの塩基はメチルプソイドリコリンと密接な関係にあることが明らかにされていたがまだ本塩基のフェノール性水酸基の位置については何等の知見も得られていなかった。著者はプソイドリコリンをエチル化し、ついで酸塩化磷で処理してアンヒドロエチルプソイドリコリニウム塩に導きこれを赤血塩酸化に付してアンヒドロエチルプソイドリコリンとした。著者は本物質を著者がさきにリコリンの化学的研究に際してはじめて実施し、その後この種化合物合成の標準法となっている次の方法によって合成し、その化学構造を(I)と決定した。

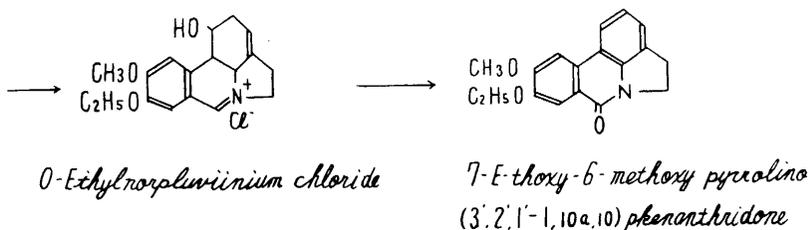
したがってプソイドリコリンは(II)と確定された。





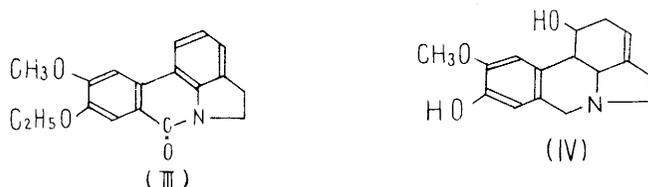
2, ノルプルビイン

ノルプルビインをメチル化するとプルビインになることが判明したので、次に行うべき研究はフェノール性水酸基の位置の決定である。そこでノルプルビインをエチル化し、ついで無水酢酸と強く加熱し、反応物を赤血塩で酸化してアンヒドロエチルノルプルビインとした。本品は上記プソイドリコリンの部で行った合成と類似の方法で合成された(Ⅲ)と一致したのでノルプルビインは(Ⅳ)の構造を有することが決定された。



3, デメチルホモリコリン

この塩基は著者により発見されたもので、これをメチル化するとホモリコリンになることを証した後、次にエチル化し、ついで水素化リシウムアルミニウムで還元してテトラヒドロエチルデメチルホモリコリンとし、これをピリジン中でパラトルエンスルホクロリドで処理して四級塩を単離し最後にこれを真空中で熱分解すると(Ⅲ)が化成される事を明らかにした。この事実にもとずき著者はデメチルホモリコリンに(Ⅴ)式を与えたのである。



これ等三種の塩基はいずれもヒガンバナの微量成分で研究材料が充分とは得られなかったのであるがよくその化学構造解明の目的を達したことは多とすべきである。

要するに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られる。