

Title	Serratenediolの構造研究
Author(s)	佐野, 武弘
Citation	大阪大学, 1966, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/28146">https://hdl.handle.net/11094/28146</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

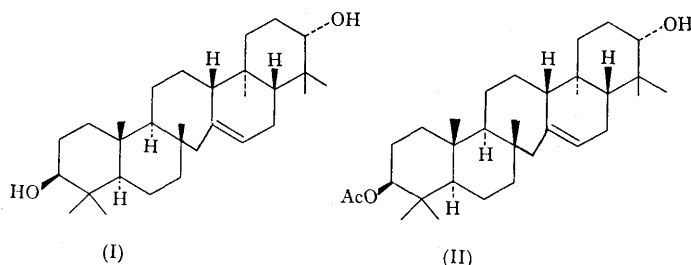
Osaka University

氏名・(本籍)	佐野武弘
	さきの たけひろ
学位の種類	薬学博士
学位記番号	第 998 号
学位授与の日付	昭和 41 年 6 月 23 日
学位授与の要件	薬学研究科薬品化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	<b>Serratenediol の構造研究</b>
論文審査委員	(主査) 教授 犬伏 康夫 (副査) 教授 堀井 善一 教授 吉岡 一郎 教授 田村 恭光

### 論文内容の要旨

serratenediol (acetate, m.p. 336–338°,  $[\alpha]_D + 18.8^\circ$ ) は 1961 年犬伏らによってホソバトウゲシバ (*Lycopodium serratum* Thunb. var. *Thunbergii* Makino) から単離されたトリテルペノイドで  $C_{30}H_{50}O_2$  の分子式を有する m.p. 300° の無色針状結晶である。又同時に serratenediol monoacetate (m.p. 319–320°,  $[\alpha]_D - 5.0^\circ$ ) も単離された。

これらの構造を解明する為には本研究を行ない幸い所期の目的を達し、serratenediol およびその monoacetate がそれぞれ絶対配位をも含め (I) および (II) の構造式で示されることを明らかとした。これらのトリテルペノイドはいずれも分子内に 7 員環をもつ新しい骨格を有するものである。



#### 1 serratenediol の官能基

serratenediol  $C_{30}H_{50}O_2$  の分子式を有し、その分子量は mass スペクトルで確認した。serratenediol を酸化するとジケトン体を与え又接触還元すると 1 モルの水素を吸収してジヒドロ体を与える。これらの化学的事実および serratenediol diacetate NMR スペクトルから serratenediol は 2 級水酸基二個、および三置換二重結合一個を有することが判明し、よって 5 環性のトリテルペノイドであると結論さ

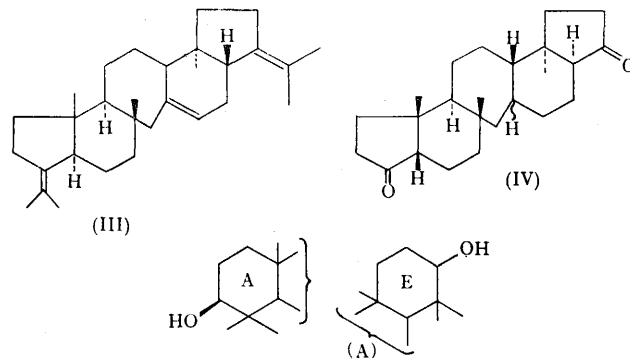
れる。

## 2 基本骨格

serratenediol より導かれる 4 種の炭化水素, serratane ( $C_{30}H_{50}$ , m.p.  $239^\circ$ ), isoserratane ( $C_{30}H_{50}$ , m.p.  $179^\circ$ ),  $\alpha$ -serratane ( $C_{30}H_{52}$ , m.p.  $200^\circ$ ), および  $\beta$ -serratane ( $C_{30}H_{52}$ , m.p.  $187^\circ$ ) はいずれも文献未記載の新しい炭化水素であることが判明した。さらに serratenediol の誘導体の NMR スペクトルから serratenediol は 7 個の C-メチルを有することが確認される。これらの事実は serratenediol の基本骨格が今迄知られていない全く新しいものであることを示すものである。

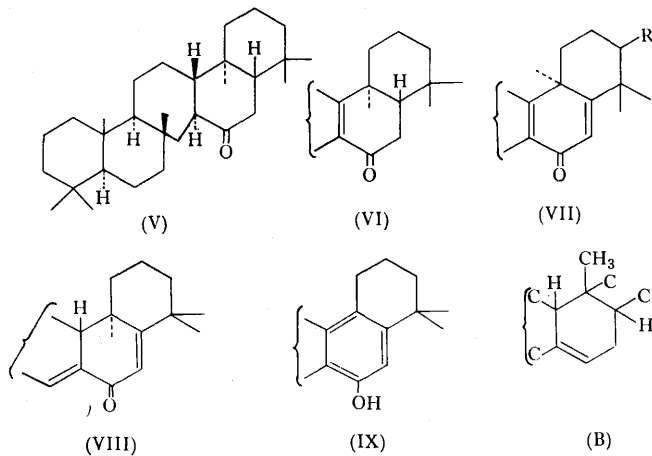
## 3 A 環および E 環の構造

serratenediol を五塩化リンで処理すると, bis-isopropylidene 体 (III) を与える。又 serratenediol を同様に処理し, さらに酸化すると五員環の diketone 体 (IV) を与える。この事実及びこれらの誘導体の NMR スペクトルから serratenediol は (A) で示す部分構造を持つことが明らかとなった。



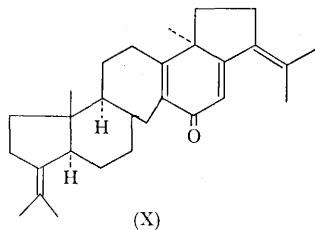
## 4 D 環の構造 (二重結合を含む環)

serratane から導かれる serratane (V) を二酸化セレンで酸化すると, 4 置換  $\alpha,\beta$ -不飽和ケトン体 (VI), および二種のジエノン体 (VII) R=H, (VIII) が生成する。さらに (VII) R=H を亜鉛末で処理すると phenol 体 (IX) が得られる。この化学的事実およびこれらの化合物の種々のスペクトル



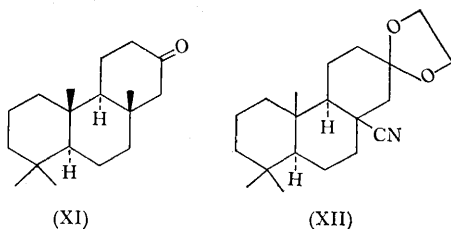
の解析から *serratenediol* の二重結合を含む環は 6 員環で (B) の部分構造で示されることを証明した。

さらに *serratadienonediol diacetate* (VII) R=OH を五塩化リンで処理すると共役 trienone 体 (X) が生成することより二重結合の位置を決定した。



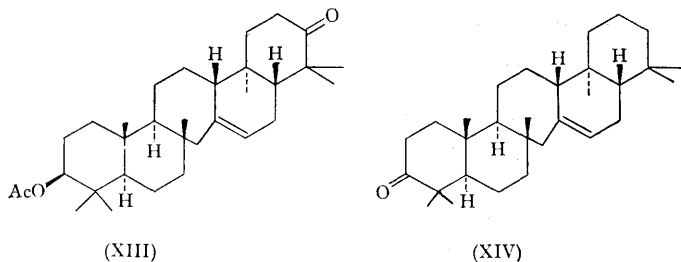
### 5 B. C 環の構造 (7 員環を含む環)

*serratenediol* は通常のトリテルペノイドと違って 1 個少ない 7 個の 4 級メチルを有することをのべたが、この事実は *serratenediol* のいずれかの環が 7 員環構造をもつことを示唆するものである。phenol 体 (IX) をオゾン酸化し、ついで熱分解して得られる  $C_{18}$ -ケトン体 (XI) が 6 員環ケトン体であることから C 環が 7 員環であることが判明した。この (XI) の構造は dl-cyanoketal 体 (XII) からの合成により証明した。以上の結果を総合して *serratenediol* の平面構造式が得られる。



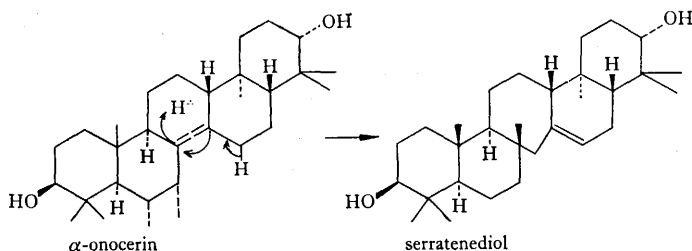
### 6 *serratenediol* の立体構造および *serratenediol monoacetate* の構造

2 個の水酸基の配位は *serratenediol* を n-プロパノール中金属ナトリウムで還元すると、もとの *serratenediol* に戻るから equatorial であると結論される。さらに  $C_{18}$ -ケトン体の旋光分散曲線の研究および *serratenediol monoacetate* から導かれる二種のケトン体 (XIII), (XIV) の旋光分散曲線の研究から *serratenediol* の絶対配位を含む立体構造を明らかにした。又同時に *serratenediol monoacetate* のアセトキシル基の位置を決定した。

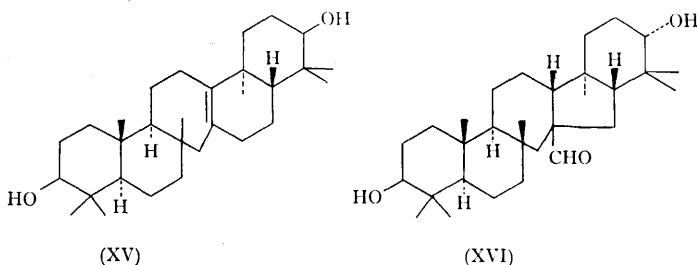


## 7 serratenediol の合成

serratenediol は生合成的には Barton らにより既に構造決定のなされている  $\alpha$ -onocerin を前駆物質と考えられるもので  $\alpha$ -onocerin の二個の二重結合の酸触媒による閉環の結果 serratenediol が生成するのであろうと考えられる。実際に  $\alpha$ -onoceradienedione をクロロホルム中三フツ化硼素で処理すると serratenedione が得られた。この成功は serratenediol の構造を確定するばかりではなく  $\alpha$ -onocerin の全合成が Stork により完成しているので、serratenediol の全合成の完了をも意味している。



さらに serratenediol の酸触媒の異性化により生成する isoserratenediol の構造、および過酸化水素酸化により生成する neoserratenediol aldehyde の構造が (XV), (XVI) であることを明らかにし、興味深い転位反応を見出した。



## 論文の審査結果の要旨

本論文は本邦産ホソバトウゲシバ（リコポジウム科）の中性成分の一つである serratenediol の構造研究をおこなったもので、その構造がこれまでのトリテルペンでは見られなかった特異な7員環をもつことを明らかにし、絶対配位を含めてその構造を確立した。また、serratenediol は生合成的には他の同属植物に含有される  $\alpha$ -onocerin を前駆物質として植物体内で生成されると考えられるが、この推論に基づき、化学的に  $\alpha$ -onocerin から serratenediol を合成し、前の分解的あるいはスペクトルの得られた結論に決定的な証明を与えた。

以上の如く本論文はこれまでのトリテルペンの化学に新らしい一分野を加えたものであり、博士論文として十分価値あることを認める。