The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	セクリニンおよびビロセクリニンの全合成
Author(s)	花岡, 美代次
Citation	大阪大学, 1967, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28147
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

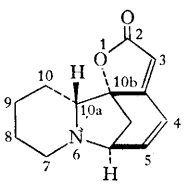
The University of Osaka

【 1 】

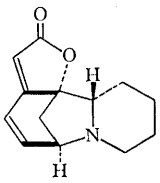
氏名・(本籍)	花　岡　美代次（はなおかみよじ）
学位の種類	薬　学　博　士
学位記番号	第　1186　号
学位授与の日付	昭和42年3月28日
学位授与の要件	薬学研究科薬品化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**セクリニンおよびビロセクリニンの全合成**
論文審査委員	(主査) 教授　堀井　善一 (副査) 教授　吉岡　一郎　教授　犬伏　康夫　教授　田村　恭光

論　文　内　容　の　要　旨

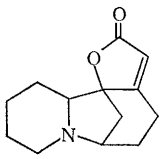
Securinine (1) は Securinega suffruticosa Rehd. (ヒトツバハギ) の主アルカロイドである。その構造は堀井，斉藤らによる化学的研究から絶対配位も含めて (1) 式の如く決定された。これは後にX線結晶解析により確証された。一方 securinine の対掌体である virosecurinine (2) も中野らにより Securinega virosa Pax. et Hoffm. (シマヒトツバハギ又はタイワンヒトツバハギ) から単離され構造決定が行なわれた。その後種々の Securinega 属アルカロイド (allosecurinine. viroallosecurinine. dihydrosecurinine. norsecurinine. dihydronorsecurinine. securinol A. B. phyllantine. securitinine) が単離されたがこれらの構造決定に当っては全て securinine の構造を基に決められており，大部分は securinine と同じ基本骨格 (3) を有している。従って securinine 及び virosecurinine の全合成はこの二つのアルカロイドの構造を合成的に証明するばかりでなく広く Securinega 属アルカロイドの構造の証明になると考え本研究を行ない幸い目的を達することが出来た。なおdihydrosecurinine は既に securinine から誘導されているので本合成は dihydrosecurinine の全合成をも意味する。



(1)



(2)

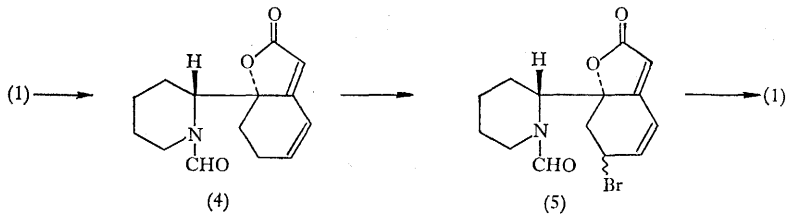


(3)

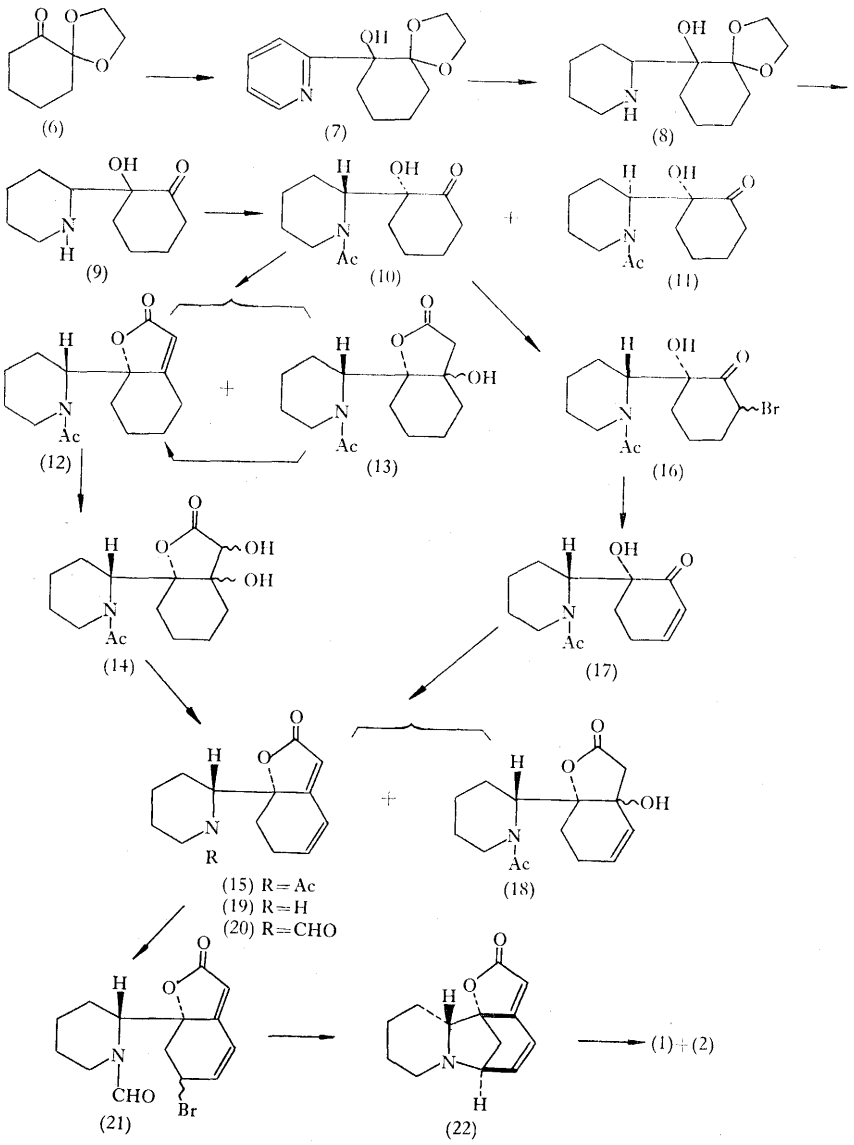
合成は第2図に示すごとくである。即ち第1図の様な securinine の部分合成が行なわれているので先ず (rac-4) の合成を行ない次いで部分合成に従って racemic securinine を合成し，光学分割により

securinine 及び virosecurinine を得た。

第 1 図

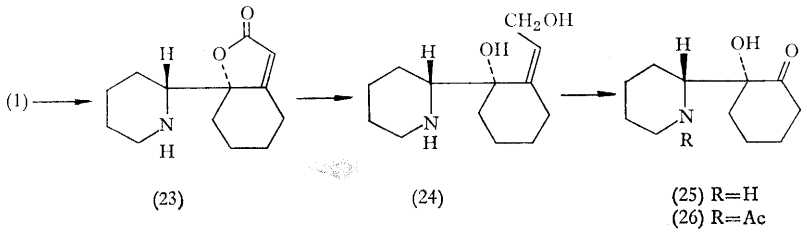


第 2 図



1,4-dioxaspiro [4,5] decan-6-one（6）を出発原料として，これに pyridyllithium を縮合させ，次いで接触還元，脱ケタール化，アセチル化を行ない N-アセチル体（10）及び（11）を得た。(10) は第3図に従って分解した securinine の分解物（26）と赤外スペクトルで一致した。

第　3　図



(10) に種々の縮合反応を検索したが，lithium ethoxyacetylide との縮合で lactone (12) 及び hydroxy-lactone (13) を得た。(12) は (23) の N-アセチル体と赤外スペクトル，ガスクロマトグラフィーで一致した。(12) を過マンガン酸カリで hydroxylation，脱水することにより butenolide (15) を得た。この反応は低収率の為別途合成を試みた。即ち (10) をブロム化，脱ブロム水素により不飽和ケトン (17) とし，これに lithium ethoxyacetylide を縮合させ (15) をかなりの収率で得ることが出来た。

次に (15) を加水分解，ホルミル化により N-ホルミル体 (20≡rac-4) とした後部分合成に従ってブロム化，閉環により racemic securinine (22) を得た。(22) は天然の securinine と赤外，紫外スペクトルで一致した。

光学分割は (22) を d-camphor-10-sulfonate に導き，得られた塩の熱アセトンに対する溶解度の差によって行なった。即ち熱アセトン難溶物質から securinine，易溶物質から virosecurinine の塩が得られた。

これらの塩から得られたアルカロイド securinine 及び virosecurinine はそれぞれ対応する天然のアルカロイドと完全に一致した。これらのアルカロイドの物理的性質は表1の通りである。

表　1

		融　　点	旋光度$[\alpha]_D^{20}$
rac-securinine		109 ～ 111°	—
securinine	（天然品）	143 ～ 144°	−1042°
securinine	（合成品）	143 ～ 144°	−1045°
virosecurinine	（天然品）	144 ～ 146°	+1050°
virosecurinine	（合成品）	142 ～ 144°	+1049°

論文の審査結果の要旨

セクリニンおよびビロセクリニンはセクリネガ属植物から得られるアルカロイドでお互に光学対掌体である。従ってラセミセクリニンを合成し光学分割するとセクリニンおよびビロセクリニンを得る

ことが出来る。花岡はサイクロヘキサンジオンを原料としてラセミセクリニンを合成し d-カンファースルホン酸を使って光学分割しセクリニンおよびビロセクリニンを得た。この研究はセクリネガ属植物アルカロイドの化学に寄与すること大であって薬学博士の学位を授与するに価する。