



Title	β -ソリゲニンジメチルエーテルの合成研究
Author(s)	田中, 悌二
Citation	大阪大学, 1961, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28445
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

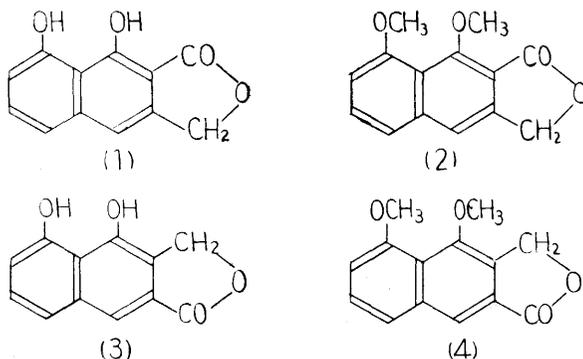
The University of Osaka

【 13 】

氏名・(本籍)	田 中 悌 二 た なか てい じ
学位の種類	薬 学 博 士
学位記番号	第 240 号
学位授与の日付	昭 和 36 年 11 月 21 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	β-ソリゲニンジメチルエーテルの合成研究
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

論 文 内 容 の 要 旨

β-sorigenin はクロウメドキ (*Rhamnus Japonica* MAXIM.) の樹皮から二国二郎教授によって抽出、分離され (1938年) その構造は二国, Schmid らの研究によって (1) であることが推定された (1956年)。β-sorigenin の構造については最初, 二国によって (3) の構造が与えられていた (1944年) が,



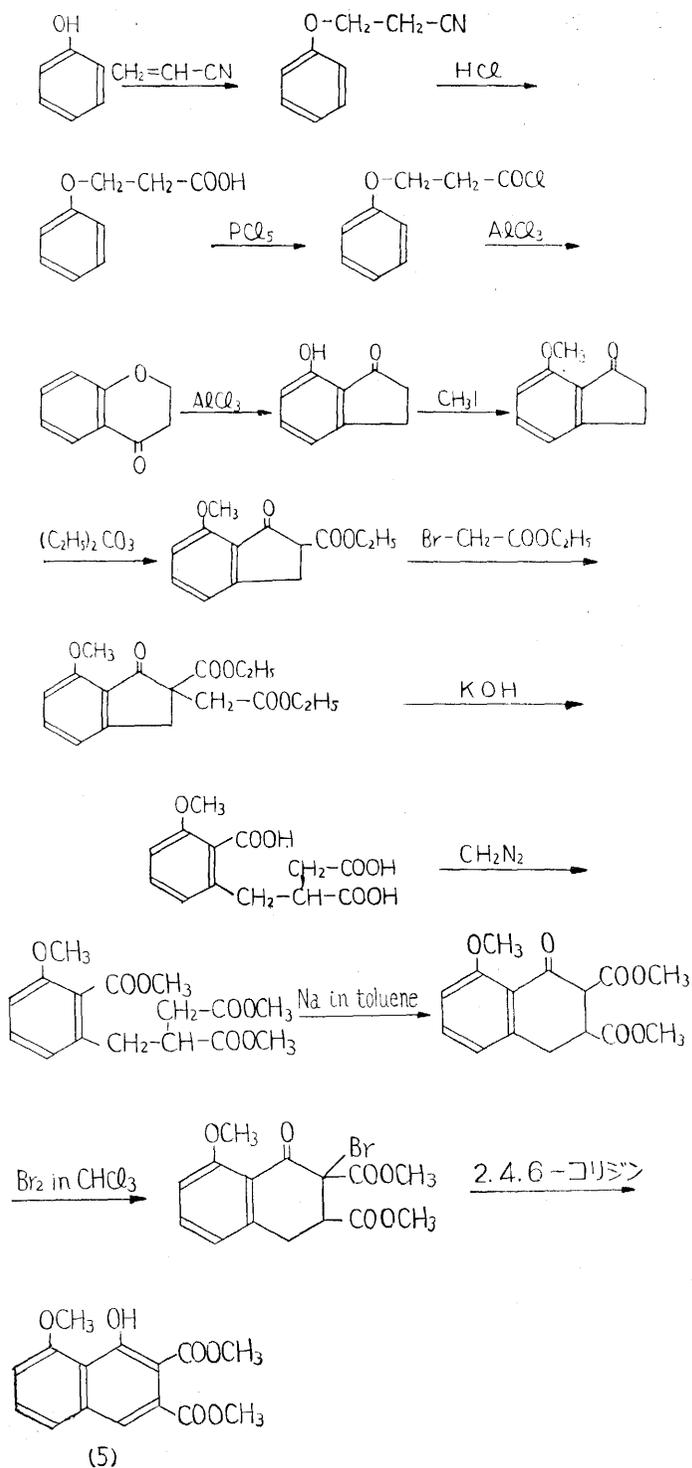
その後二国, Schmid らは (4) を合成しそれが β-sorigenin dimethyl ether に一致しないことを主な理由として (3) 式を改め (1) 式とした。

著者はこの β-sorigenin の推定構造式 (1) に合成的な証明を与えることを目的として本研究を行い、幸い 3-hydroxymethyl-1, 8-dimethoxy-2-naphthoic acid γ -lactone (2) の合成に成功して本品が β-sorigenin dimethyl ether と一致することを確認し、β-sorigenin の構造が (1) であることを証明することができた。

β-sorigenin dimethyl ether は dimethyl 1-hydroxy-8-methoxy-2, 3-naphthalenedicarboxylate (5) を出発物質とし [A], [B] 二経路 (第2図) で合成した。尚, 出発物質 (5) は第一図に示す方法で合

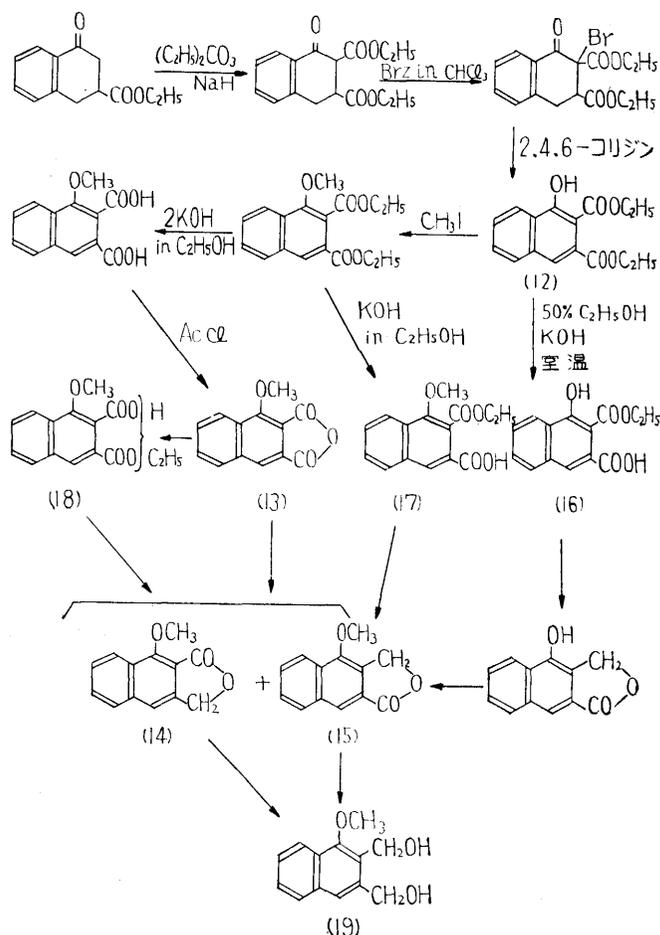
成した。

〔第 1 図〕



の合成研究を行うに当たって、予め反応条件の検討や成績体の構造を吟味するために(5)の代わりに diethyl 1-hydroxy-2,3-naphthalenedicarboxylate (12) (第3図)を用いて予備実験を行ったがその結果を次に記す。

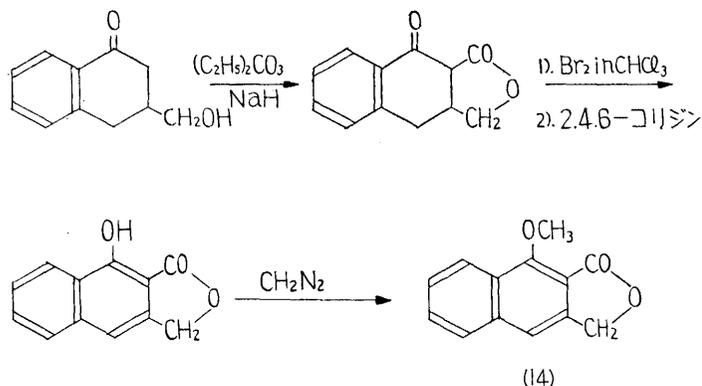
〔第 3 図〕



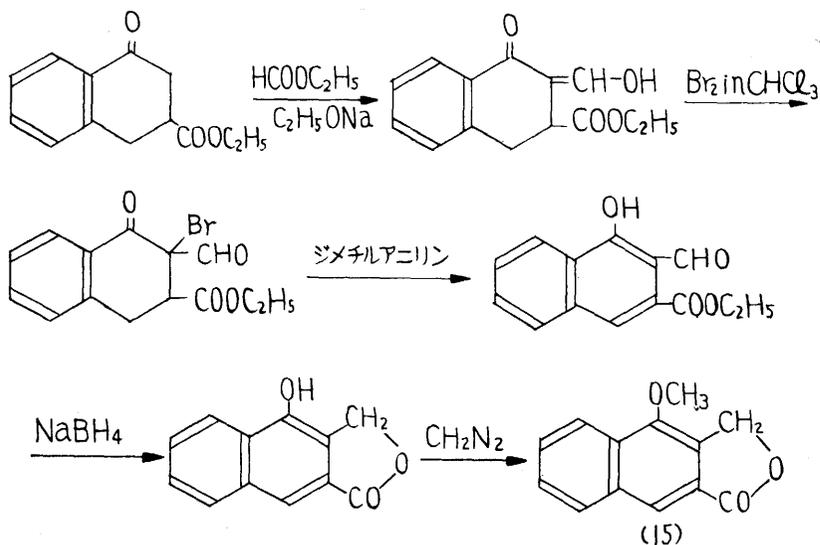
即ち、酸無水物(13)をジオキサン、酢酸、濃塩酸中亜鉛末で部分還元すると2種のラクトン(14)及び(15)が得られる。また、エステルカルボン酸(16)、(17)を水素化リチウムアルミニウムで部分還元すると(15)に一致するラクトンが得られ、他方(13)をエタノールと加熱して得られるエステルカルボン酸(18)を同様に水素化リチウムアルミニウムで部分還元すると(14)、(15)が得られる。これら二つのラクトン(14)、(15)の構造については、両者をそれぞれ水素化リチウムアルミニウムで還元するといずれから(19)が導かれるので両者はラクトン異性体であることが確かめられ、更に(14)は第4図の経路によって加多木の合成した標品と、(15)は第5図の経路により合成した標品との同定によって

構造を決めることができた。

〔第 4 図〕



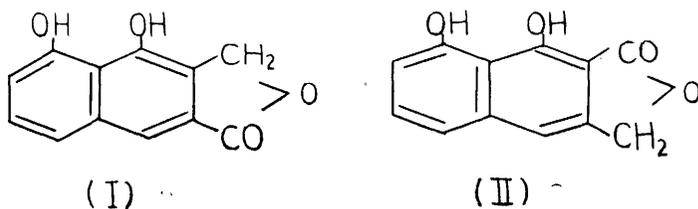
〔第 5 図〕



附、伊吹山で集めたクロウメモドキを抽出し、 α -sorinin (α -sorigenin とプリメロズとの配糖体)、 α -sorigenin、 β -sorigenin を分離し、 α -及び β -sorigenin は dimethyl ether, diacetate などの誘導体
 に導き文献記載の融点と比較し確認することができた。特に抽出して得た β -sorigenin の dimethyl ether
 体は二国の抽出した標品と混融による同定を行った上で研究資料とした。又、クロウメモドキと同属植物
 であるフラングレラ (*Rhamnus frangula* L.) の樹皮に、sorigenin の抽出法を適応し sorigenin の存在
 の有無を検した結果エモジン、グルコース、ラムノースを文献記載通り検出したにとどまり sorigenin の
 存在を認めることはできなかった。

論文の審査結果の要旨

二国二郎は「くろうめもどき」よりの一新配糖体のアグリコンに (I) 式を与えたが後 H. Schmid 及び二国は (I) 式を (II) 式に改めた。田中は (II) 式のジメチルエーテルの合成を試み極めて明確な方法でこれが合成に成功し天然 β -ソリゲニンジメチルエーテルと一致することを確認することが出来た。田中の研究により二国及び H. Schmid により与えられた β -ソリゲニンの推定構造式 (II) が正しいことを合成化学的に証明することが出来た。



これを要するに本論文は参考論文も考慮に入れて学術上重要な貢献をしたものであって博士論文として充分の価値あるものと認める。