

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	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/28445
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

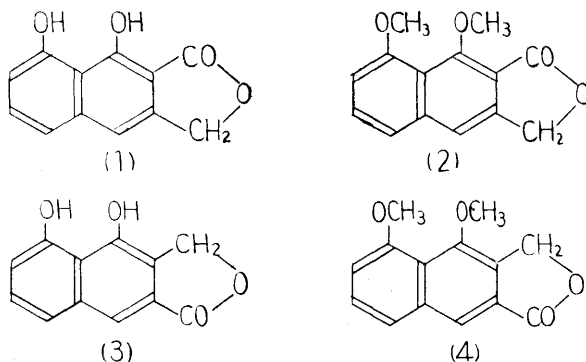
<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

【 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、



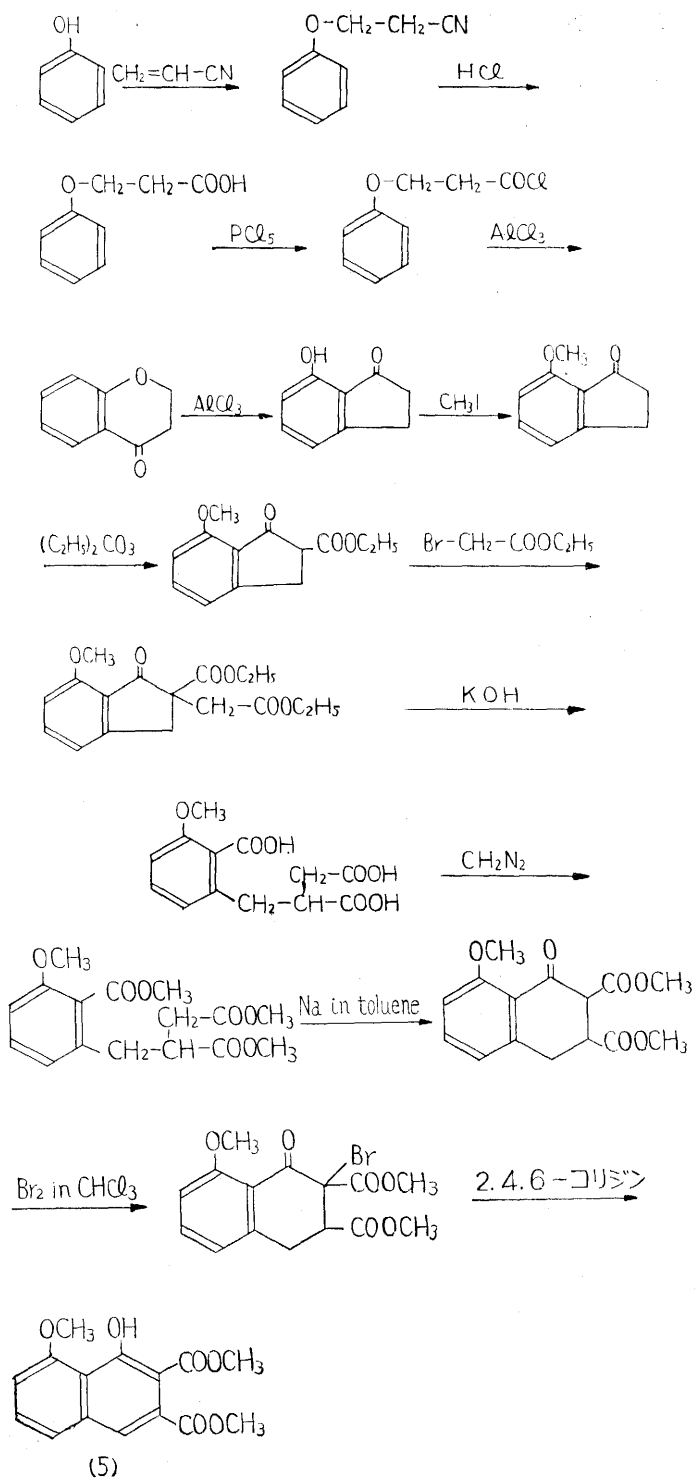
その後二国, Schmid らは (4) を合成しそれが β-sorigenin dimethyl ether に一致しないことを主な理由として (3) 式を改め (1) 式とした。

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。

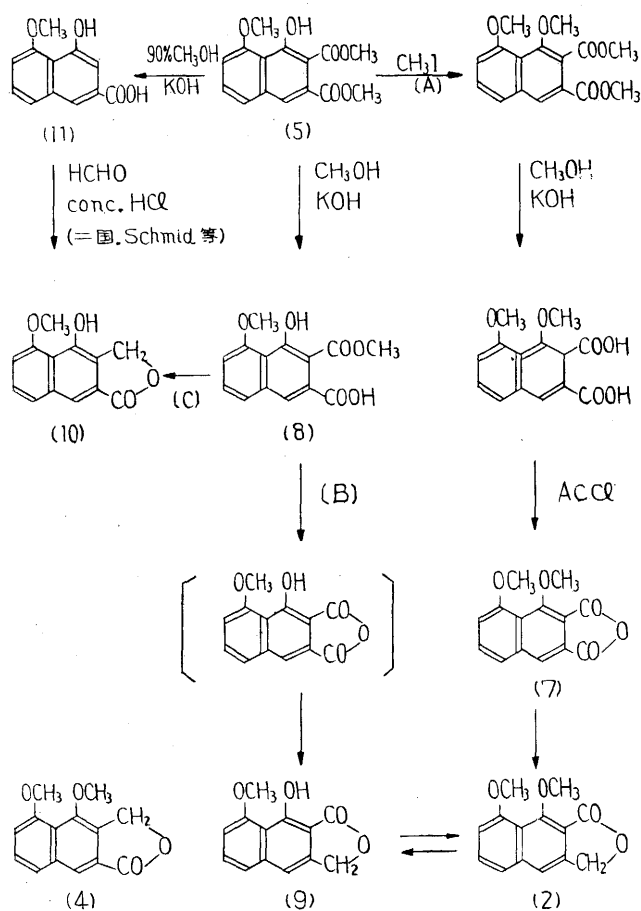
β-sorigenin dimethyl ether は dimethyl 1-hydroxy-8-methoxy-2, 3-naphthalenedicarboxylate (5) を出発物質とし [A], [B] 二経路 (第2図) で合成した。尚、出発物質 (5) は第一図に示す方法で合

成した。

〔第 1 図〕



〔第 2 図〕



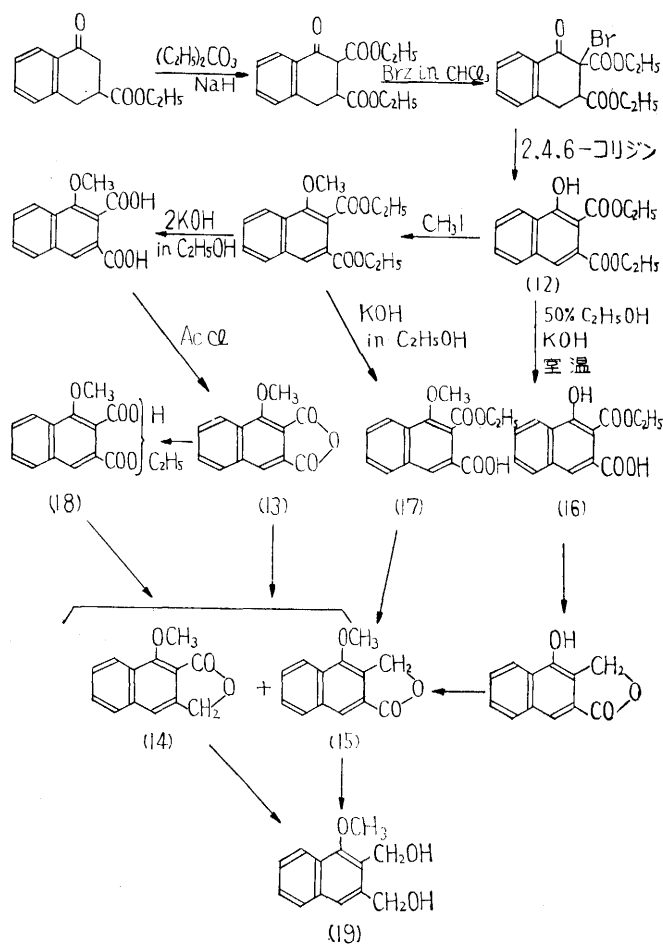
〔A〕経路——1,8-dimethoxy-2,3-naphthalene dicarboxylic anhydride (7) をジオキサン，酢酸，濃塩酸中亜鉛末で部分還元を行うと β -sorigenin dimethyl ether に全く一致するラクトン化合物が得られる。この部分還元ではもう一方のラクトン異性体 (4) の生成も考えられるが単離されなかった。この還元反応によって得られたラクトン化合物が (4) ではなく (2) であることは下記の〔B〕経路及び〔C〕経路の成績体の吟味から明らかにされた。

〔B〕経路——(8) を減圧昇華して得られる酸無水物を同様にジオキサン，酢酸，濃塩酸中亜鉛末で還元すると β -sorigenin monomethyl ether に一致する(9)が得られる。また〔C〕経路によって(8)を水素化リチウムアルミニウムで部分還元を行うと(9)のラクトン異性体に相当する(10)が得られる。このようにして得た化合物(9)，(10)のうち(10)は二国，Schmid らが(11)とホルムアルデヒドとの縮合によって得た(10)に一致し，また(9)はジアゾメタンでメチル化すると β -sorigenin dimethyl ether (2) に一致することを認めた。

以上の合成研究によって β -sorigenin が(1)の構造であることを証明することができた。なお、こ

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。

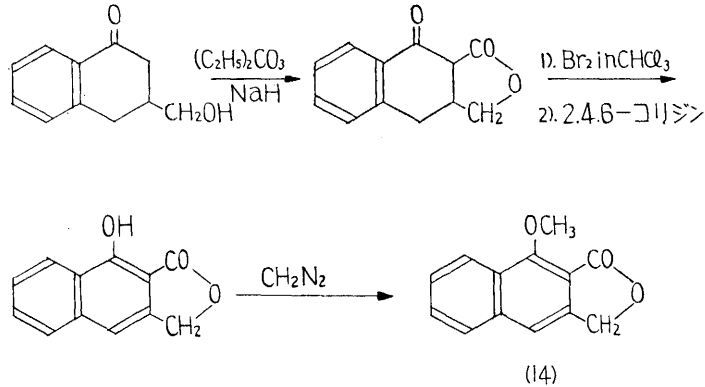
〔第 3 図〕



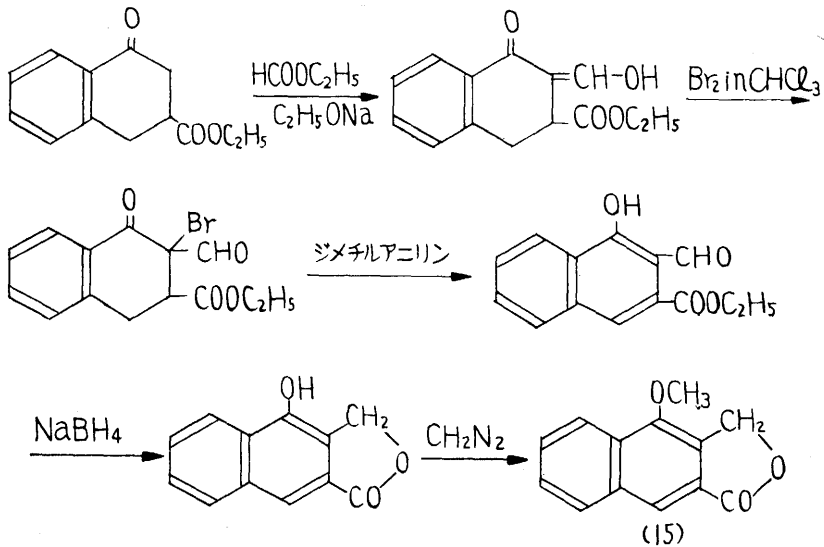
即ち、酸無水物(13)をジオキサン、酢酸、濃塩酸中亜鉛末で部分還元すると2種のラクトン(14)及び(15)が得られる。また、エステルカルボン酸(16)、(17)を水素化リチウムアルミニウムで部分還元すると(15)に一致するラクトンが得られ、他方(13)をエタノールと加熱して得られるエステルカルボン酸(18)を同様に水素化リチウムアルミニウムで部分還元すると(14)、(15)が得られる。これら二つのラクトン(14)、(15)の構造については、両者をそれぞれ水素化リチウムアルミニウムで還元するといずれから(19)が導かれるので両者はラクトン異性体であることが確かめられ、更に(14)は第4図の経路に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



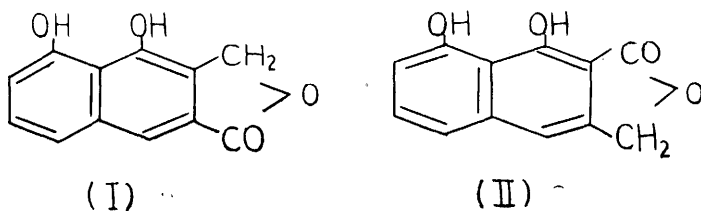
〔第 5 図〕



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 の在存
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。