



Title	川骨副アルカリオイドヌファラミンの合成的研究
Author(s)	松谷, 茂
Citation	大阪大学, 1967, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29616
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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

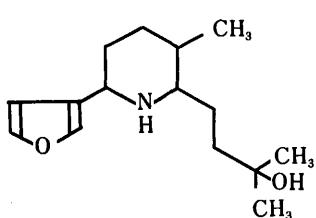
<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

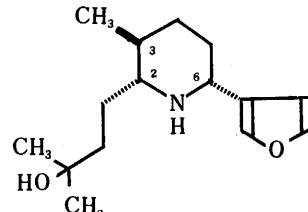
氏名・(本籍)	松 谷 茂
	(まつ たに しげる)
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 1271 号
学位授与の日付	昭 和 42 年 9 月 12 日
学位授与の要件	理学研究科有機化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文名	川骨副アルカロイドヌファラミンの合成的研究
論文審査委員	(主査) 教授 金子 武夫
	(副査) 教授 中川 正澄 教授 松島 祥夫

論 文 内 容 の 要 旨

Nupharamine は、1957年『かわほね』(Nuphar japonicum DC) の根茎より荒田らによって単離された全炭素骨格がセスキテルペン型の配置をもったアルカロイドの一つであり、その化学構造は、荒田、大橋らによって(I)式で表わされることが明らかにされており、またその絶体構造は、1963年著者らによって、川骨の主アルカロイド Desoxynupharidine と関連づけることにより(II)式であらわされることが明らかにされている。今回、Nupharamine の全合成を目的として本研究を行ない、合成法として、まず、Nupharamine の全炭素骨格を合成して最後に窒素原子を導入する方法、L-グルタミン酸を原料とする方法、種々の置換ピペリドン誘導体に側鎖ないしはフラン核を導入して Nupharamine に導く方法などの種々の検討の結果、以下に記したような経路を経て、dl-N-Methyl-nupharamine およびその立体異性体を合成することに成功し、Nupharamine の構造を合成的に確かめることができた。

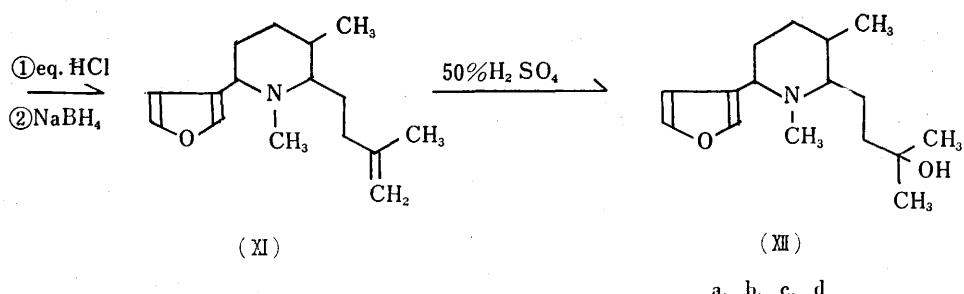
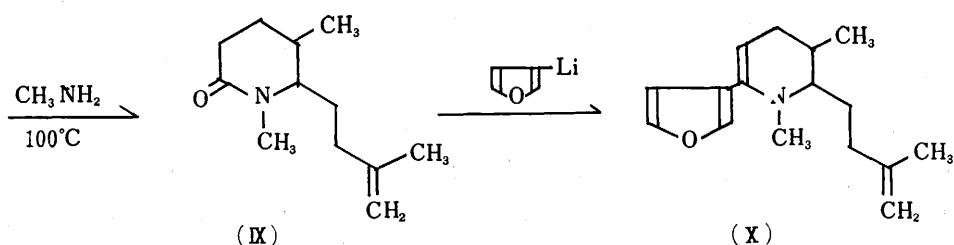
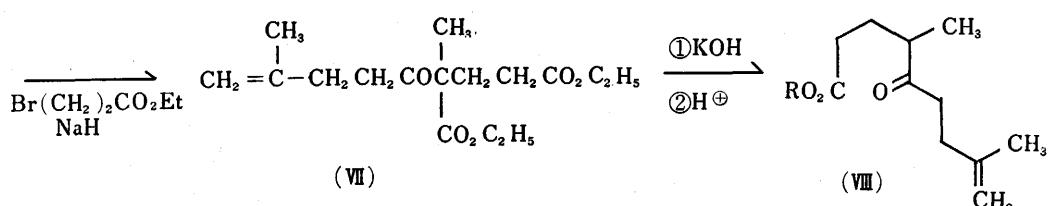
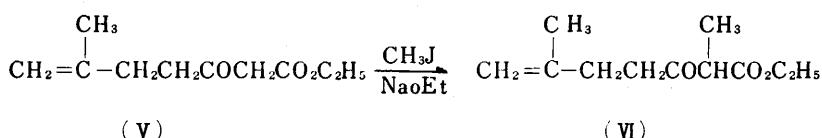
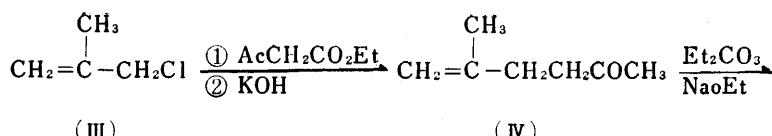


(I)



(II)

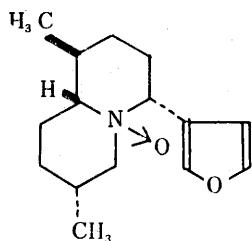
2(R), 3(S), 6(R)



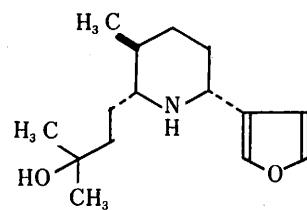
上に得られた4種の異性体(XII) a, b, c, d のうち、(XII)_a は天然の Nupharamine をホルマリンとギ酸でN-メチル化して得られるものに IR, NMR, TLC が完全に一致した。また、他の異性体(XII)_{b~d} の立体構造についても IR, NMR の比較ならびに (X) のインモニウム塩の NaBH₄ 還元における立体化学的考察などから推論を加えた。

論文の審査結果の要旨

水蓮科のかわほね (*Nuphar japonicum* DC) の根茎には ヌファリジンおよびデスオキシヌファリジンを主アルカロイドとする数種のセスキテルペン型アルカロイドが存在し、ヌファラミンは副アルカロイド中ではもっとも含量の多いものである。ヌファラミンの化学構造は、荒田、大橋らによって推定式が提出され、またその立体構造は著者らによって、主アルカロイドデスオキシヌファリジンと関連づけることにより、次式で表わされることが明らかにされている。（参考論文）



ヌファリジン

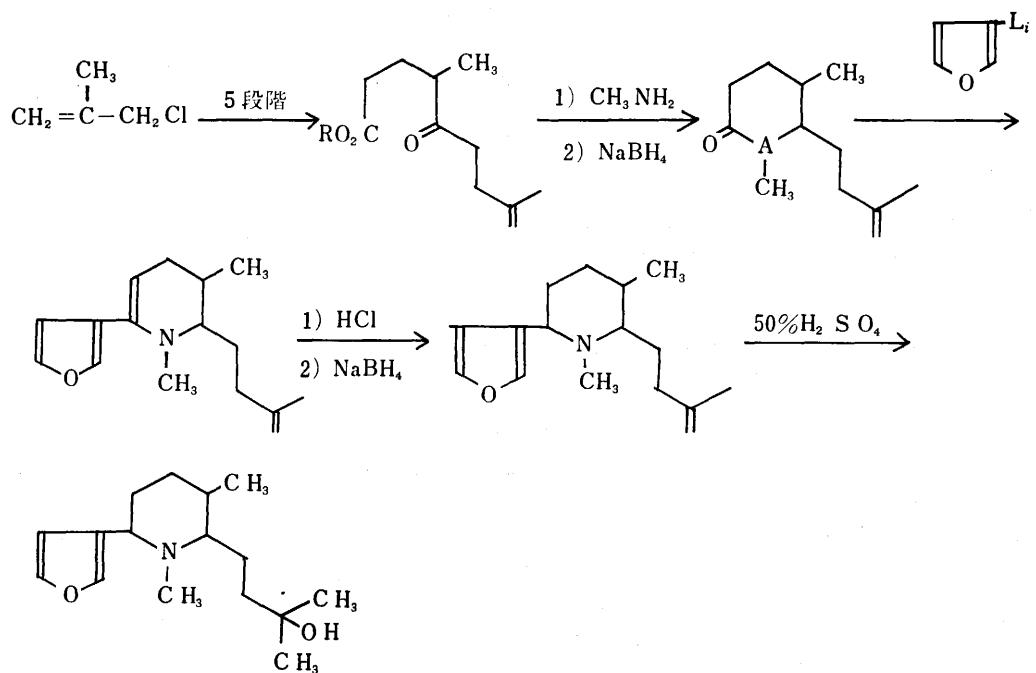


ヌファラミン

この論文はヌファラミンを全合成してその構造を確かめんとしたものである。

この分子を組立てるには、種々の合成経路が考えられるが、どの経路がもっとも有利であるかは速断できない。著者は2章から5章にわたって述べているように、多くの合成経路について実験し、詳しく検討した結果、以下に述べる経路によって dl-N-メチルヌファラミンおよびその立体異性体を合成することに成功し、ヌファラミンの構造を合成的に確かめることができた。

すなわち、2-メチル塩化アリルから出発して5段階でヌファラミン分子からフラン核と窒素原子を除いた部分の炭素鎖に相当するケトエステルを合成し、これにアミンの作用で環状ラクタム化した後フラン環の導入、ついで水酸化して dl-N-メチルヌファラミンの4種の立体異性体に導きそれぞれを分離し得た。これらのうち一種は天然のヌファラミンから作ったN-メチル化物と一致した。他の異性体の立体構造についても考察を加え推論を下した。



以上、松谷君は N-メチルヌファラミンの合成に成功し、特殊な置換基をもった多置換ピペリジンの合成化学に寄与したところ大きい。よって本論文は、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。