



Title	セイタカアワダチソウの苦味成分Solidagonic Acidの構造
Author(s)	楠本, 正一
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/29923">https://hdl.handle.net/11094/29923</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"&gt;https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> >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

【10】

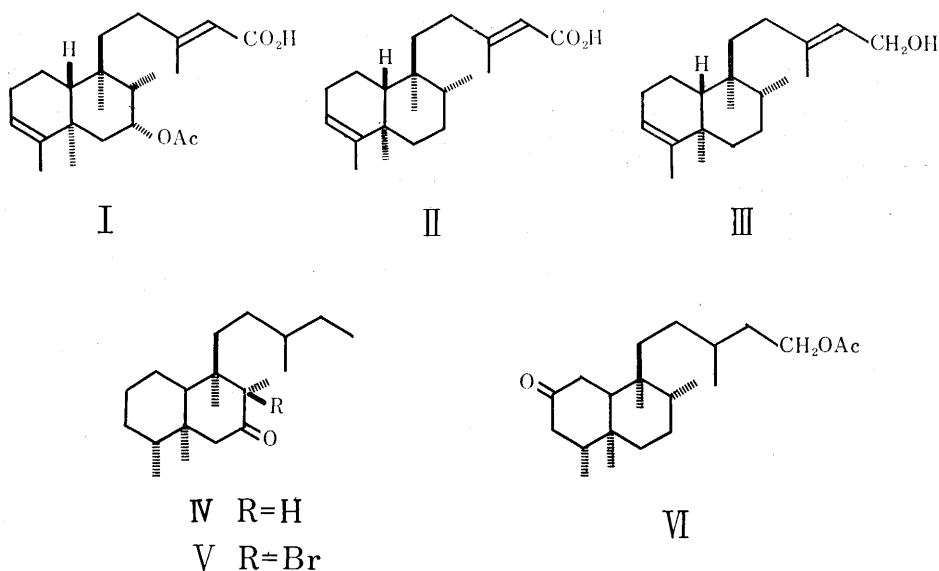
氏名・(本籍)	楠 本 正 一
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 1 7 7 8 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 6 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	セイタカアワダチソウの苦味成分 Solidagonic Acid の構造
論文審査委員	(主査) 教 授 金子 武夫 (副査) 教 授 松島 祥夫 教 授 中川 正澄 教 授 村田 一郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文ではセイタカアワダチソウ *Solidago altissima* L. の根から一種の新しいジテルペン苦味成分を単離し、その化学構造ならびに立体構造を決定するに至るまでの研究について述べられている。

この植物の根のベンゼンまたはエタノール抽出物から、カラムクロマトグラフィーによって結晶性の苦味成分 (I)  $C_{22}H_{34}O_4$ , mp 143–144°C,  $[\alpha]_D^{25} -97.6^\circ$  を単離し, solidagonic acid と命名した。化学反応およびスペクトルデータから I には  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボキシル基, アセチル化された二級水酸基, 一個の非共役二重結合, 二個の三級メチル基, 一個の二級メチル基, 二個の二重結合メチル基, および二個の二重結合水素の存在することが認められた。不飽和度から I は二環性であると考えられ, I のメチルエステルを脱水素すると, 1, 2, 5-トリメチルナフタリンが生成することから炭素骨格がデカリン型であることと, 三個のメチル基の結合位置が決定された。またカルボン酸側鎖の部分構造はオゾン分解でこの部分からメチルケントが生成すること, およびスペクトルデータから I 式に示される通りであると考えられる。一方アセトキシル基と非共役二重結合の位置はこれらをそれぞれカルボニル基およびエポキサイド環に導き, その位置にグリニャール反応でメチル基を導入したのち脱水素すると, それぞれ 1, 2, 3, 5-および 1, 2, 5, 6-テトラメチルナフタリンが生成することから I 式に示されるように,  $C_7$  位および  $C_8$  位であることが決定された。以上の結果, 一個のメチル基とカルボン酸側鎖の結合位置を除いて I の構造が明らかになったが, I から導いた飽和のモノケトン (IV) の NMR スペクトルから  $C_5$  位および  $C_9$  位には水素が無く,  $C_8$  位のメチル基が二級であると考えられるので, 二個の三級メチル基と  $C_7$  位の酸素置換基の立体的関係および生合成を考慮に入れて, 残る一個のメチル基が  $C_5$  位, カルボ酸側鎖が  $C_9$  位に結合した I 式の構造 (立体構造を除く) を

solidagonic acid に与えた。



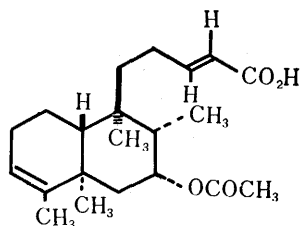
また、同じ植物の根から別の成分として、苦味はもたないものであるが、一種のカルボン酸、kolavenic acid (II) および一種のアルコール kolavenol (III) をそれぞれメチルエステル、 $C_{21}H_{34}O_2$ , bp 151–152°C/1mmHg,  $[\alpha]_D -60.8^\circ$ , および 3, 5-ジニトロ安息香酸エステル  $C_{27}H_{36}O_6N_2$ , mp 107°C として単離し、これらを I と化学的に関連づけることによってその化学構造を明らかにした。

つづいて種々の誘導体の生成の際に得られた化学的知見、ならびにそれらの NMR スペクトルから得られる知見にもとずいて、主として B 環のメチル基と  $C_7$  位置換基の相対関係について考察することによって、 $C_7$  水酸基およびカルボニル基誘導体の B 環の相対配置を推定した。さらに  $C_7$  カルボニル基誘導体の B 環はイス型配座をとっているものと考えられるので、モノケトン (IV) とこのものから導いたブロムケトン (V) の ORD 曲線を測定し、アキシアルハロケトン則を適用して  $C_{10}$  位を除く B 環に IV 式の絶対配置を与えた。さらに、さきに I と同じ立体構造を有することが証明されている II から導いた 2-ケトアセテート (VI) の ORD 曲線から A B 環がトランス結合していることが明らかになり、この結果、solidagonic acid, kolavenic acid, kolavenol の絶対構造はそれぞれ I, II, III 式で示さるべきものであるとの結論に達した。これらの構造はこれまで同じ骨格を有する数種の化合物が天然から見出されているところの rearranged labdane 型に属するジテルペンであり、その立体構造はこの骨格の化合物に対して提出されている生合成機構によって無理なく説明されるものである。

## 論文の審査結果の要旨

セイタカアワダチソウ (*Solidago altissima* L.) は北米原産の宿根性菊科植物であるが第二次大戦後わが国に渡来し、今日では広く分布している。著者は、その根に苦味成分の存在することを知り、乾燥根のベンゼンまたはエタノール抽出物から、分離法を種々検討した結果、苦味成分として一種の一塩基性酸 ( $C_{22}H_{34}O_4$ ) を単離し、ソリダゴン酸と命名した。また苦味を持たない別の成分として一塩基性酸 ( $C_{20}H_{30}O_2$ ) と一種のアルコール ( $C_{20}H_{32}O$ ) を単離した。

ソリダゴン酸の化学構造については、まず機器分析による官能基の確認と化学的方法によってその平面構造が転移ラプダン形骨格のジテルペンであることを決定し、ついで7-ケトン、7-水酸基、8-プロムケトン、2-ケトンなどの誘導体における核磁気共鳴、旋光分散などの物理化学的方法の結果から絶対配置を含めた立体構造を次式のように決定した。



また別に単離された二成分は、ソリダゴン酸と化学的に関連づけることによって、その構造が明らかにされた結果、これらは奇しくも Dev らがある植物の樹脂から単離した Kolavenic acid および Kolavenol に一致することがわかった。

以上、楠本君の研究は天然物化学に重要な知見を得たもので理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。