



Title	地衣Pyxine endorkrysina NYL・の中性トリテルペノイドの構造研究
Author(s)	山内, 博
Citation	大阪大学, 1970, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30222
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

氏名・(本籍)	やま 山	うち 内	ひろし 博
学位の種類	薬	学	博 士
学位記番号	第	2 1 3 9	号
学位授与の日付	昭和 45 年 10 月 31 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	地衣Pyxine endochrysin NYL・の 中性トリテルペノイドの構造研究		
論文審査委員	(主査) 教 授	吉岡 一郎	
	(副査) 教 授	堀井 善一 教 授 池原 森男 教 授 田村 恭光	

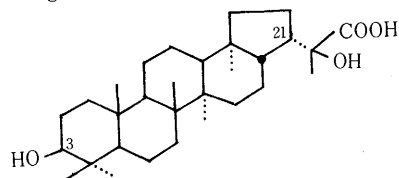
論 文 内 容 の 要 旨

すでに、地衣Pyxine endochrysin Nyl. のエーテル浸出液より地衣hopane系トリテルペノイドとしてのはじめてC₃位に酸素官能基を有するPyxinic acidが単離され、(Ⅲ)のごとく構造が決定されている。

著者は同地衣の中性成分を精査し、その結果、新たに数種のトリテルペンアルコールを単離し、各々diacetyl pyxinol(Ⅳ)、3-O-acetylpyxinol(Ⅴ)、12-desoxy diacetyl pyxinol(Ⅵ)、および pyxinol(Ⅶ)と命名し、化学的研究およ

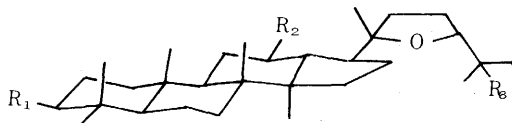
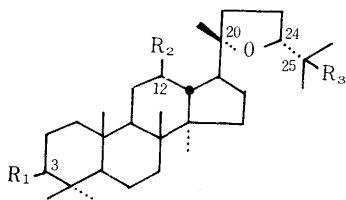
びX線解析の結果からFig. 2に示した構造を持つ事を明らかにした。更に、pyxinol誘導体のマスペクトルおよびNMRスペクトルのデータを考察し、生成成についても考察した。

Fig. 1



Ⅲ : Pyxinic acid

Fig. 2



- | | |
|---|---------------------------|
| Ⅳ : R ₁ =R ₃ =OAc、 R ₂ =OH | diacetylpyxinol |
| Ⅴ : R ₁ =OAc、 R ₂ =R ₃ =OH | 3-O-acetylpyxinol |
| Ⅵ : R ₁ =R ₃ =OAc、 R ₂ =H | 12-desoxy-diacetylpyxinol |
| Ⅶ : R ₁ =R ₂ =R ₃ =OH | pyxinol |

diacetylpyxinol

(1)性質および官能基

$C_{34}H_{56}O_6$, mp 240~241°, $[\alpha]_D +9.9^\circ$

IR (Nujol, cm^{-1}) : 3420 (OH), 1735, 1245, 1235 (—OAc), 1020

NMR(τ): 9.16 (s., 2 Me), 9.13, 9.09, 9.01, 8.76, 8.55, 8.48

(all s., 1Me each), 7.99 (s., $2 \times -OCOCH_3$), 6.53 (1H, sextet, $J=4.5 \& 10.5$ cps, $\text{>C}_{12}-\begin{smallmatrix} OH \\ | \\ H \end{smallmatrix}$), 5.89 (1H, t., $J=6.4$ cps, $\text{>C}_{24}-\begin{smallmatrix} O^- \\ | \\ H \end{smallmatrix}$), 5.48 (1H, q., $J=6.7 \& 10.0$ cps, $\text{>C}_3-\begin{smallmatrix} OAc \\ | \\ H \end{smallmatrix}$)

Liebermann-Burchard test : (+)

tetranitromethane test : (—)

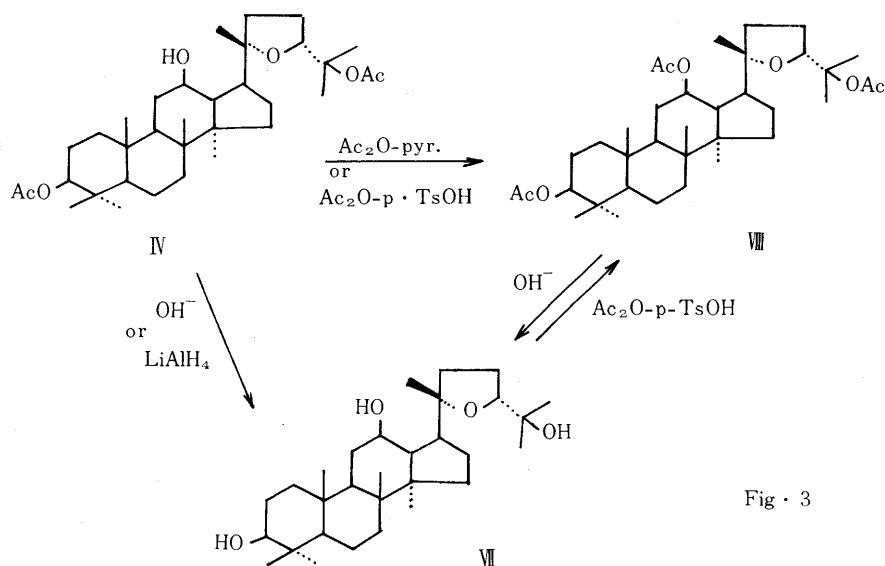
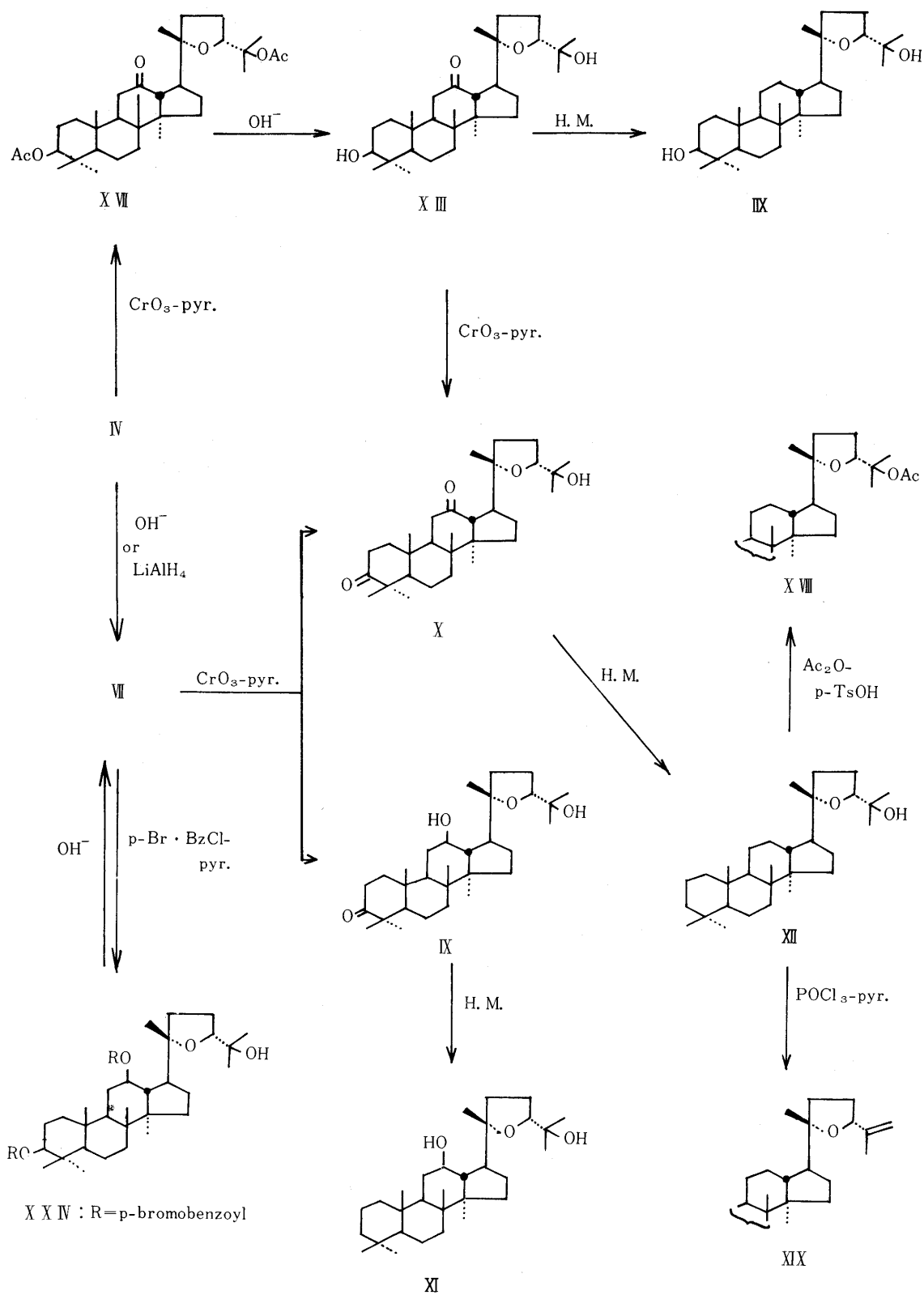


Fig · 3

以上の結果、2個のアセトキシル基(一級および二級)、1個の二級水酸基および1個のエーテル結を含むトリテルペノイドである。



(2)部分構造

§ 1. 二級アセトキシル基

Ⅳ、ⅦとⅪ、Ⅻのマススペクトルの比較より、1個のアセトキシル基はAB環に存在する事が明らかである。また、ⅣのNMRにおける τ 5.48のsignalはC₃-eq-OAcのつけ根のHに特徴的なchemical shiftおよびsignal patternを示している。更に、ⅨがZimmermann反応陽性を示し、ORDで(+)のCotton効果を示す事より、[A]の部分構造で存在すると考えられる。

§ 2. 二級水酸基

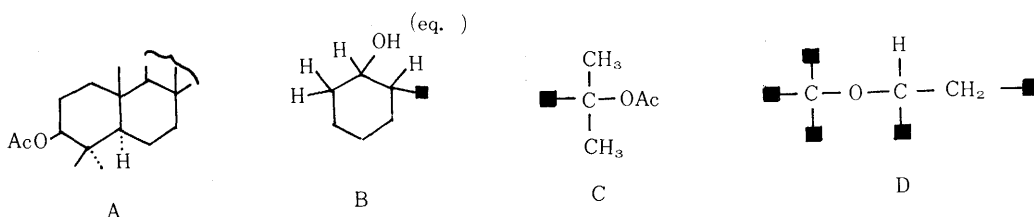
§ 1. の結果より、AB環以外に存在する事が明らかであるが、ⅣのNMRで二級水酸基のつけ根のHに帰属できる τ 6.53のsignal patternおよびⅣを酸化して得たⅩⅦが新たに六員環ケトン (IR: 1708cm⁻¹) の存在を示す事から部分構造[B]が考えられる。

§ 3. 三級水酸基

ⅣのNMRにおける τ 8.48、8.55のsignalがⅦでは高磁場シフト (τ 8.70×2) している。一方、Ⅻ (τ 8.85×2) はAc₂O-pyr. ではアセチル化されず、Ac₂O-p-TsOHによって monoacetate ⅩⅧを与え、そのNMRは τ 8.52×2を示す事より、部分構造[C]が考えられる。

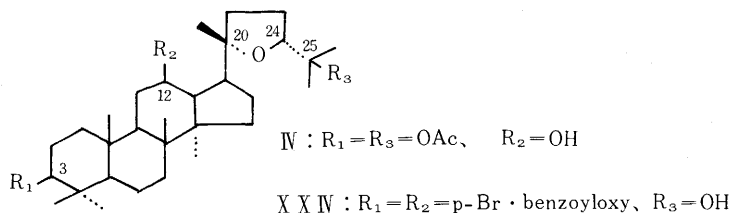
§ 4. エーテル結合

誘導体のNMRでエーテルのつけ根のH ($\text{>C}=\text{O}^-$ H) に帰属できるsignalより部分構造[D]が考えられる。



(3)骨格および立体構造

既知の炭化水素に導びく為、エーテル結合の開裂反応、脱水、異性化反応を試みたが有効な知見を得るには至らなかった。そこで、骨格および立体構造に関する問題を解決するため、Br誘導体(ⅩⅣ)のX線解析を行なった。その結果、diacetylpyxinol (Ⅳ)は3 β 、25-diacetoxy-12 β -hydroxy-20S、24R-epoxy-dammaraneである事が明らかになった。



3-O-acetylpyxinol

C₃₂H₅₄O₅, mp 196~197°, [α]_D +28.2°

12-desoxy-diacetylpyxinol

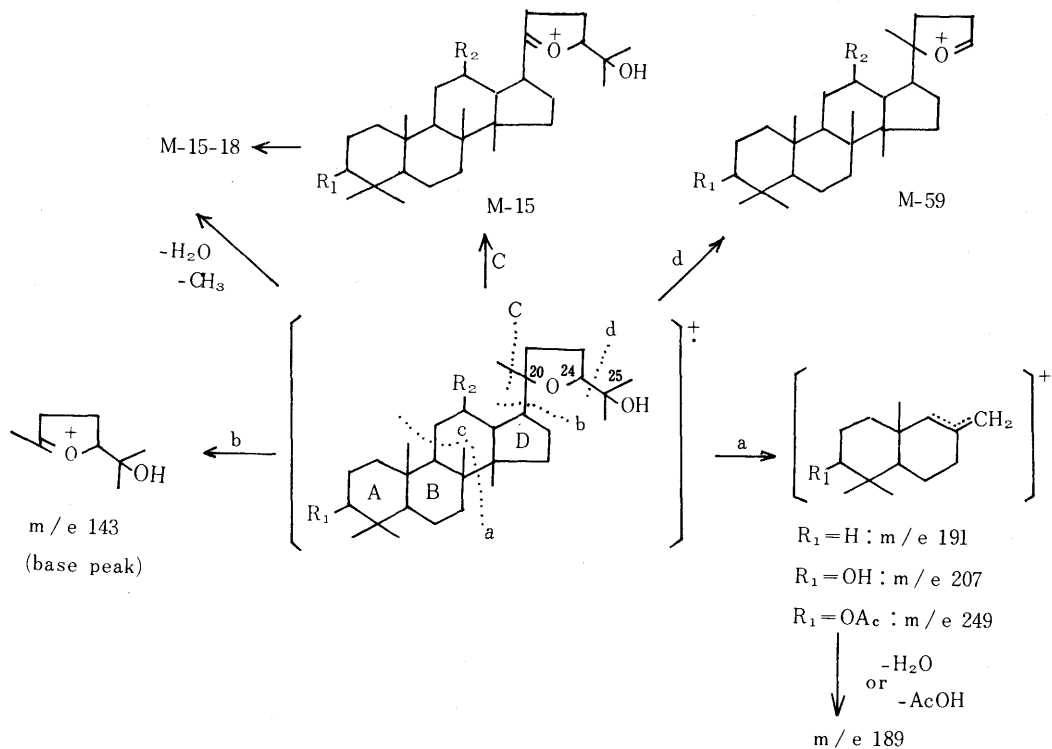
$C_{34}H_{56}O_5$, mp 190~193°, $[\alpha]_D +37.5^\circ$

pyxinol

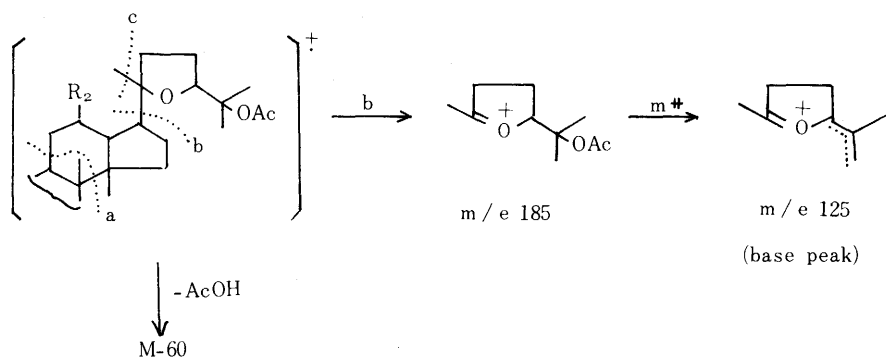
$C_{30}H_{52}O_4$, mp 225~226° $[\alpha]_D +62.8^\circ$

(4) マスペクトルの考察

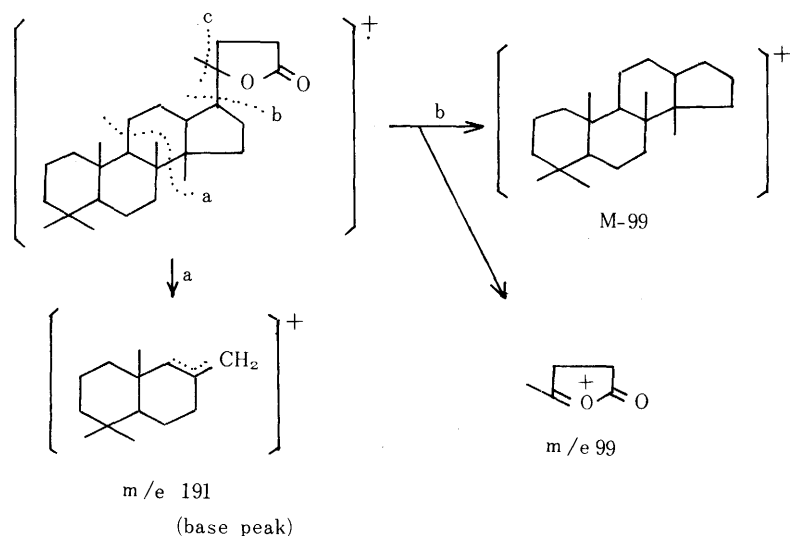
1. 20, 24-epoxy-25-hydroxy側鎖を持つ誘導体



2. 20, 24-epoxy-25-acetoxy側鎖を持つ誘導体

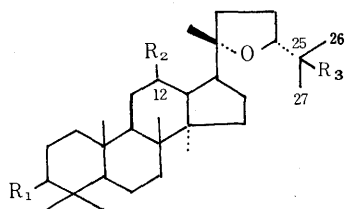


3. γ -lactone側鎖を持つ誘導体



(5) NMR スペクトルの考察

一連の pyxinol 誘導体のメチル基の帰属を行なった結果、 C_{26} , $_{27}\text{-H}$ が等価あるいは非等価に現われる点に関して C_{12} 位、 C_{25} 位の官能基の種類により法則性が見られる事が明らかになった。それは分子内水素結合および官能基間の立体的な反発力を考慮する事により conformation が限定され $C_{26}\text{-H}$ 、 $C_{27}\text{-H}$ の chemical shift に影響すると考えられる。

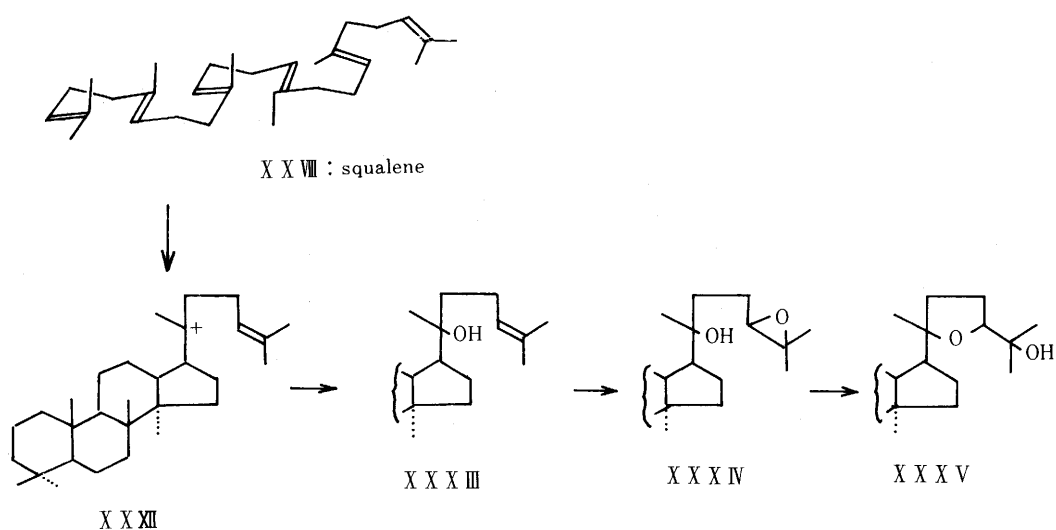


R_2 : H, OH, OAc, $\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-Br}$

R_3 : OH, OAc

(6) 生合成的考察

一般に dammarane 系トリテルペンは squalene (あるいは 2, 3-oxidosqualene) が chair-chair-chair-boat の conformation をとって閉環すると考えられている。更に、特異な tetrahydrofuran 側鎖は下に示した過程を経て生合成されと考えられる。しかしながら、前駆物質と考えている XXXIV の様な構造を持つ化合物は熱あるいは酸に不安定で容易に XXXV に変化する事より、XXXV の様な部分構造を有する化合物は抽出、分離の際に 2 次的に生成した可能性が考えられるが、diacetylpyxinol は $C_{25}\text{-OAc}$ 基で存在する事から、最初から tetrahydrofuran 側鎖の形で存在していたと考えられる。



論文の審査結果の要旨

Pyxine endochrysin Nyl より diacetylpyxinol、3-O-acetylpyxinol、12-desoxy-diacetylpyxinol および pyxinol の 4 種のトリテルペンを単離し、この中で diacetylpyxinol について化学的および X 線解析により構造を決定した。

他の 3 種はこれと関連づけて各々その構造を決定した。地衣よりダンマラン型トリテルペンを得たことはこれがはじめてのことであり学位論文として十分価値がある。