

Title	ウンラン <i>Linaria Japonica</i> Miq. の cis-Clerodane 型 ジテルペン Linaridial および Linarinenone の構造
Author(s)	吉原, 実
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/31624">http://hdl.handle.net/11094/31624</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏名・(本籍)	吉原実
学位の種類	薬学博士
学位記番号	第 3906 号
学位授与の日付	昭和 52 年 3 月 25 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	ウンラン <i>Linaria japonica</i> Miq. の cis-Clerodane 型ジテルペン Linaridial および Linarinenone の構造
論文審査委員	(主査) 教授 池原 森男 (副査) 教授 枅井雅一郎 教授 田村 恭光 教授 佐々木喜男

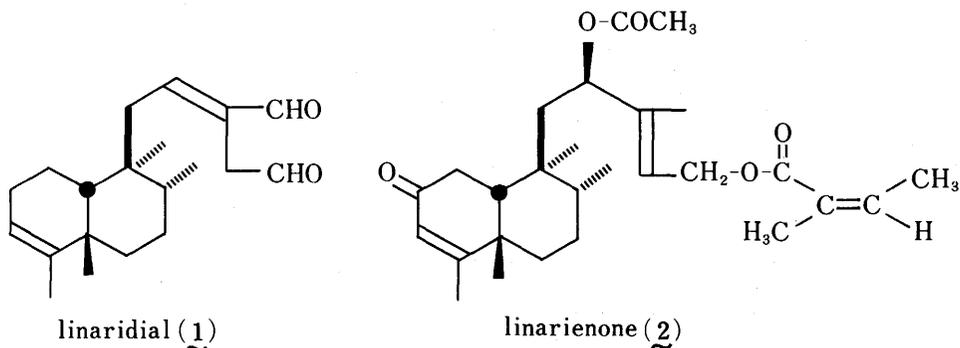
論文内容の要旨

緒 論

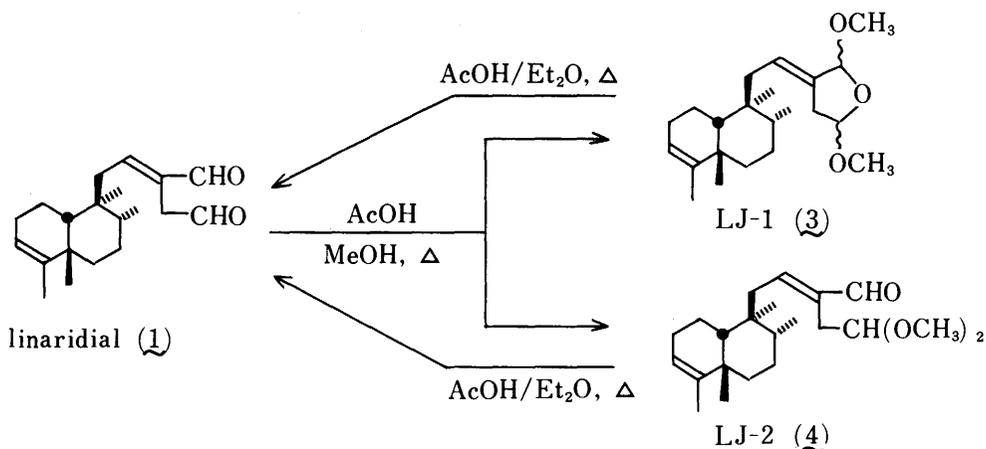
ウンラン *Linaria japonica* Miq. (Scrophulariaceae) は、わが国各地の海辺の砂地に生育する多年生草本で、その全草はかつて民間的に利尿、緩下の目的で用いられていた。

当研究室ではゴマノハグサ科植物成分研究の一環として、これまでにウンランの地上部および地下部の水溶性成分を検索し、天然から得られたものとしてはじめての Cl を含む iridoid 配糖体 linarioside を単離、構造決定している。また同時に文献既知の 2 種の iridoid 配糖体をも単離し、同定している。

今回、著者はウンラン地下部の脂溶性成分を検索した結果、新鮮な地下部のエーテル抽出エキスから 2 つの新しい cis-clerodane 型ジテルペン linaridial(1) および linarinenone(2) を単離し、それらの絶対配置も含めた化学構造を明らかにした。



さらに linaridial(1)研究の途次, 新鮮なウンラン地下部のメタノール抽出エキスからは, (1)はほとんど得られず二次的に変化して artifact LJ-1(3)およびLJ-2(4)として得られることも明らかにした。このようにゴマノハグサ科植物から clerdane 型ジテルペンが得られたのは, linaridial(1)および linarinenone(2)がはじめてである。



## 本 論

### 第1章 Linaridial および Linarinenone の単離

新鮮なウンラン *Linaria japonica* Miq. 地下部のエーテル抽出エキスから Chart 1 に示す方法で linaridial(1)と linarinenone(2)をそれぞれエキスから約9%および1%の収率で得た。

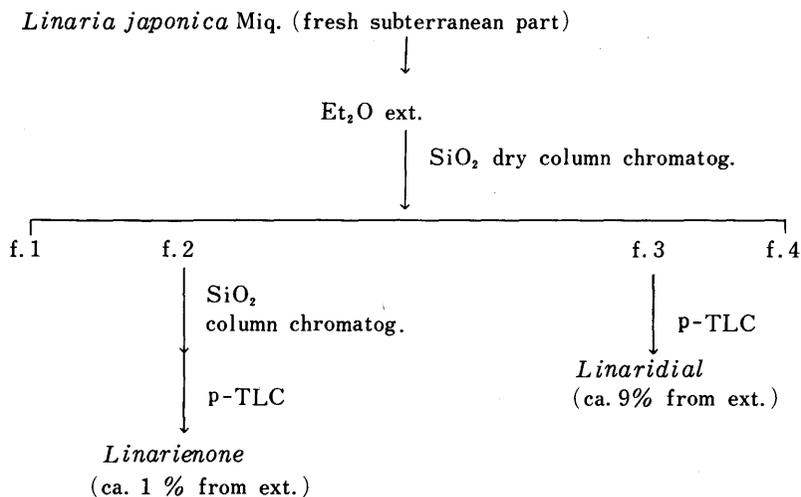


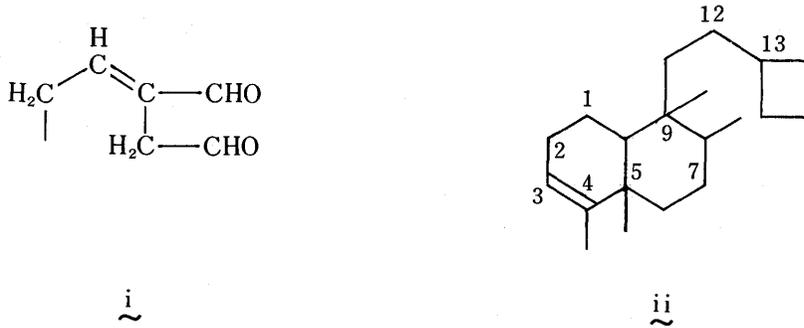
Chart 1

### 第2章 Linaridial の官能基と炭素骨格

Linaridial(1),  $[\alpha]_D +13^\circ$ , C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> (M<sup>+</sup>, high mass)は, red tetrazolium salt による還元性試

験および銀鏡反応がいずれも陽性の不安定な油状化合物である。

1はその種々の physical data (UV, IR, PMR, mass) から側鎖に 1,4-dialdehyde 構造(i)をもつ clerodane 型ジテルペン(ii)であることが推定された。なお側鎖の vinyl proton の chemical shift から aldehyde 基と vinyl proton は Z の関係にあると推定され、このことは次章で述べる 1 の誘導体(6) の NOE 観測からも確めた。



### 第3章 Linaridial の立体構造

Chart 2 に示す反応経路で linaridial(1) を文献既知の 5β-methyl-*cis*-furano-clerodane 誘導体(9)

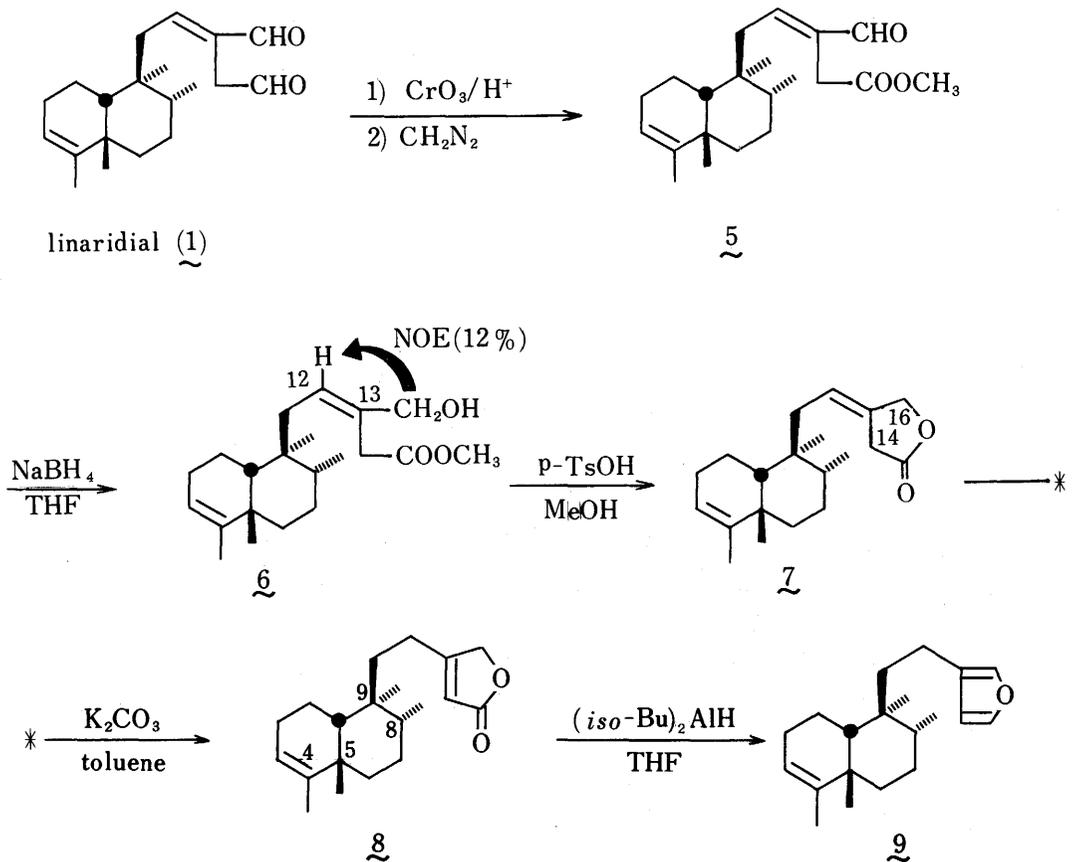


Chart 2

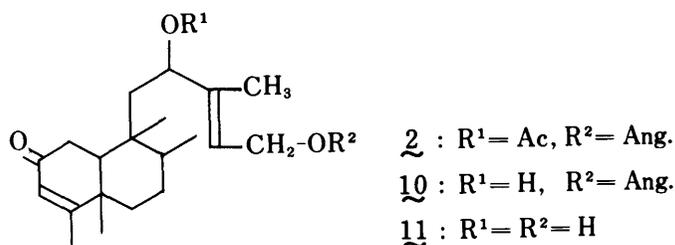
に誘導し、1の側鎖部分が1,4-dial構造をもつことを化学的に明らかにするとともに、linaridialの絶対配置を含めた化学構造を決定した。

#### 第4章 Linaridialの二次生成物LJ-1とLJ-2の構造

LJ-1(3)とLJ-2(4)の種々のphysical dataの検討と3および4とlinaridial(1)との関連づけから1はメタノール抽出の際に側鎖の官能基が二次的に変化して環状hemiacetal誘導体(LJ-1, 3)やacetal誘導体(LJ-2, 4)に変換されることが判明した。

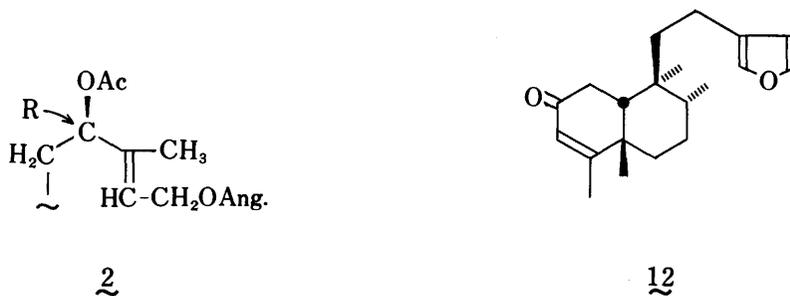
#### 第5章 Linariononeの官能基と炭素骨格

Linarionone(2), oil,  $[\alpha]_D + 30^\circ$ ,  $C_{27}H_{40}O_5$  ( $M^+$ , high mass)は、その種々のphysical data(UV, IR, RMR, mass)から側鎖にacetoxy基とangeloyloxy基をもち、2位にketoneを有するclerodane型ジテルペンであると推定される。2のdesacetyl誘導体(10)およびdesdiacyl誘導体(11)のIR, PMRから2つのacyloxy基の結合位置が明らかとなり、これらの平面構造式が推定される。



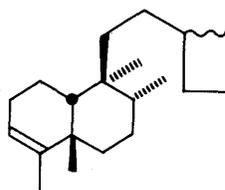
#### 第6章 Linariononeの立体構造

Linarionone(2)の側鎖の立体構造については、des acetyl-linarionone(10)にHoreauの方法を適用して $C_{12}$ の絶対配置を明らかにし、10のNOE観測により $\Delta^{13}$ の二重結合のgeometryを決定した。



また、2のdecalene環部の立体構造については、2および10、11と3-en-2-one構造を有する5 $\beta$ -methyl-*cis*-clerodane誘導体(12)のCDならびにORDがよい一致を示すこと、またこれらのPMR dataにおける $C_5$ - $CH_3$ と $C_9$ - $CH_3$ のchemical shiftもよく一致することから、linariononeはlinaridial(1)と同一の絶対配置をもつことを推定した。

そこでlinariononeとlinaridialを共通のhydrocarbon誘導体(13)に導くことによりlinariononeの絶対配置を含めた化学構造を決定した。



13

### 論文の審査結果の要旨

本論文は、ゴマノハグサ科植物ウンラン *Linaria japonica* Miq. の脂溶性分画から得られる二種の新しいジテルペン *linaridial* および *linarinenone* の化学構造研究について述べている。すなわち、物理化学的諸データの詳細な解析と、種々の化学反応による巧妙な関連づけ等をもとに、両者は *cis*-Clerodane 型ジテルペンであり、それらの絶対配置も含めた化学構造を明らかにしている。さらに、主成分の *linaridial* は非常に不安定な物質であり、抽出方法によっては、二次生成物の形でしか得られないことも明らかにしている。このようにゴマノハグサ科植物から Clerodane 型ジテルペンが単離、構造解明されたのは、*linaridial* および *linarinenone* がはじめての例である。

以上の成果は、薬学博士の学位請求論文として、充分価値あるものと認められる。