



Title	ウンランLinaria Japonica Miq. のcis-Clerodane型ジテルペンLinaridialおよびLinarienoneの構造
Author(s)	吉原, 実
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31624
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

【6】

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 型ジテルペングリセリド Linaridial および Linarienone の構造
論文審査委員	(主査) 教授 池原 森男 (副査) 教授 枝井雅一郎 教授 田村 恭光 教授 佐々木喜男

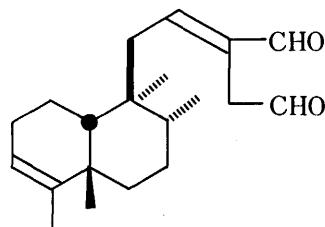
論文内容の要旨

緒論

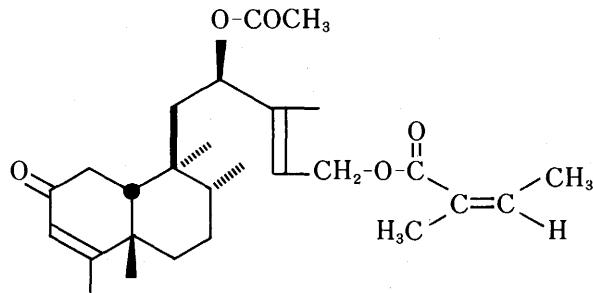
ウンラン *Linaria japonica* Miq. (Scrophulariaceae) は、わが国各地の海辺の砂地に生育する多年生草本で、その全草はかつて民間的に利尿、緩下の目的で用いられていた。

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 C1 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 型ジテルペングリセリド linaridial(1) および linarienone(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。



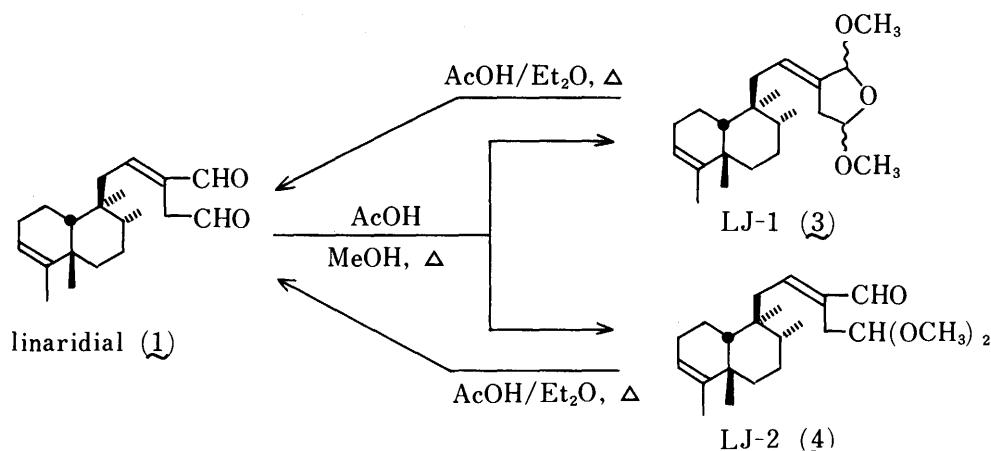
linaridial (1)



linarienone (2)

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 clerane 型ジテルペンが得られたのは、linaridial(1)および linarienone(2)がはじめてである。



本論

第1章 Linaridial および Linarienone 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 linarienone(2) をそれぞれエキスから約 9% および 1% の収率で得た。

Linaria japonica Miq. (fresh subterranean part)

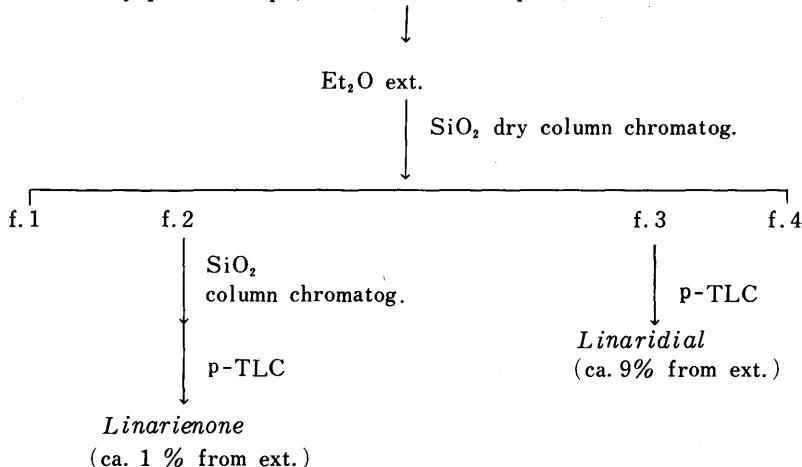


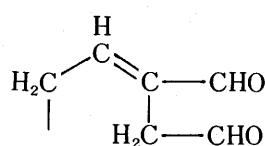
Chart 1

第2章 Linaridial の官能基と炭素骨格

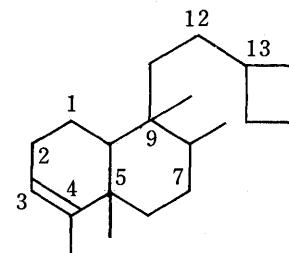
Linaridial(1), $[\alpha]_D +13^\circ$, $C_{20}H_{30}O_2$ (M^+ , high mass) は、red tetrazolium salt による還元性試

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 N O E 観測からも確めた。



i



ii

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)

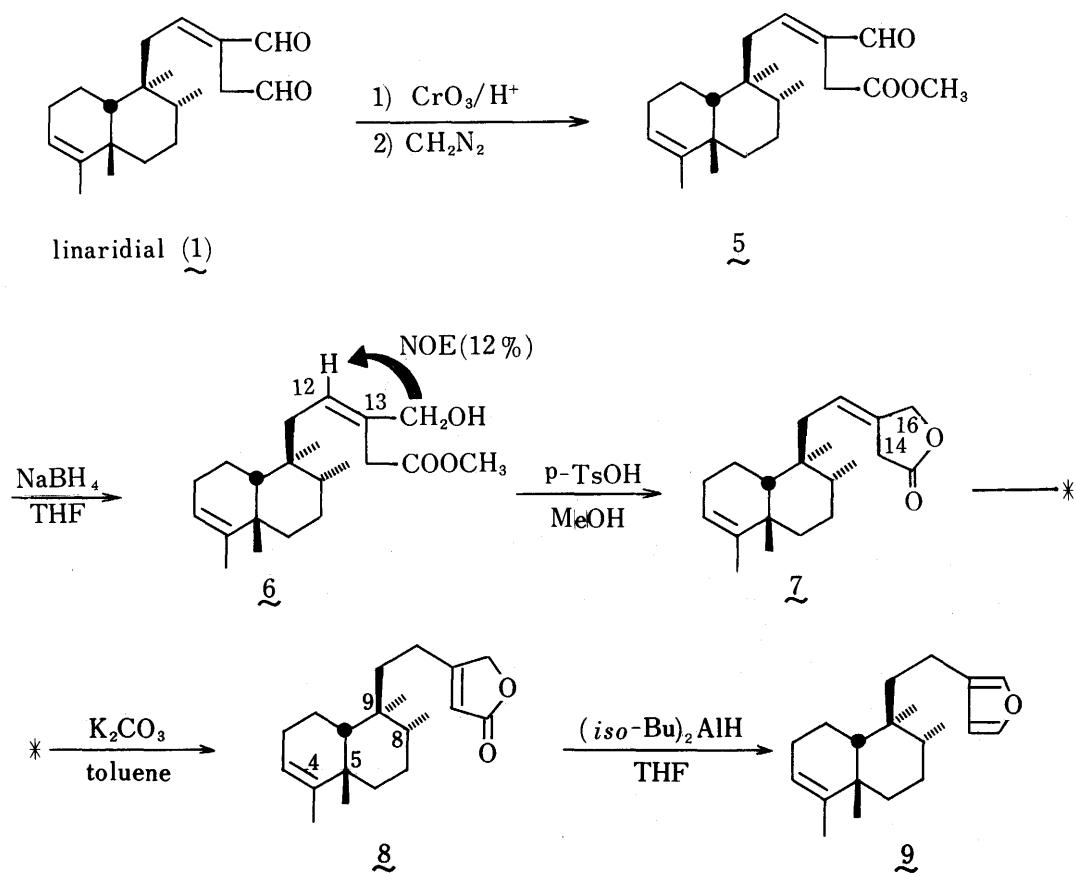


Chart 2

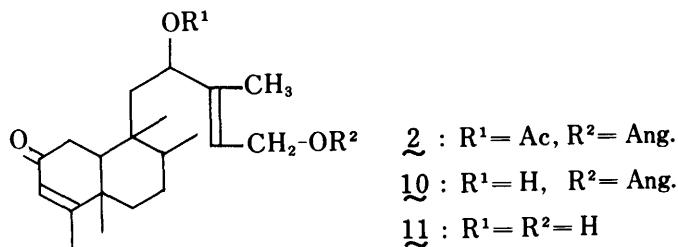
に誘導し、1の側鎖部分が1,4-dial構造をもつことを化学的に明らかにするとともに、linaridialの絶対配置を含めた化学構造を決定した。

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。

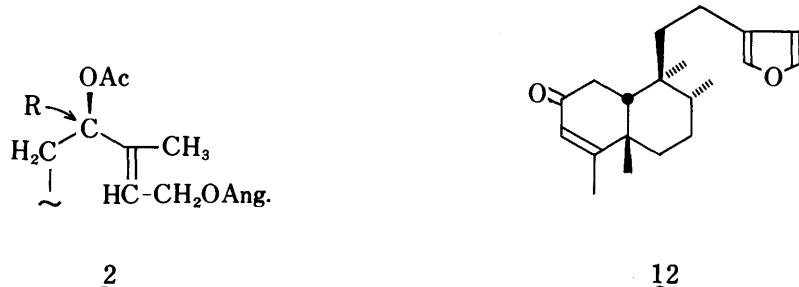
第5章 Linarienoneの官能基と炭素骨格

Linarienone(2), oil, $[\alpha]_D +30^\circ$, $C_{27}H_{40}O_5(M^+, \text{high mass})$ は、その種々のphysical data(UV, IR, RMR, mass)から側鎖にacetoxy基とangelyloxy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desiacetyl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。



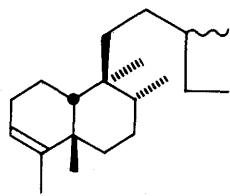
第6章 Linarienoneの立体構造

Linarienone(2)の側鎖の立体構造については、des acetyl-linarienone(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 Δ^{13} の二重結合のgeometryを決定した。



また、2のdecaline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 5β -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 -CH₃と C_9 -CH₃のchemical shiftもよく一致することから、linarienoneはlinaridial(1)と同一の絶対配置をもつことを推定した。

そこでlinarienoneとlinaridialを共通のhydrocarbon誘導体(13)に導くことによりlinarienone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 linarienone 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 linarienone 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。