



| | |
|--------------|--|
| 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

| | |
|-------------|--|
| 氏 名・(本籍) | 吉 原 実 |
| 学 位 の 種 類 | 薬 学 博 士 |
| 学 位 記 番 号 | 第 3 9 0 6 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 <i>cis</i> -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 |

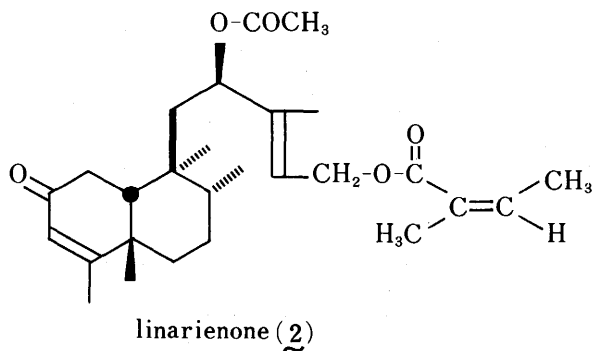
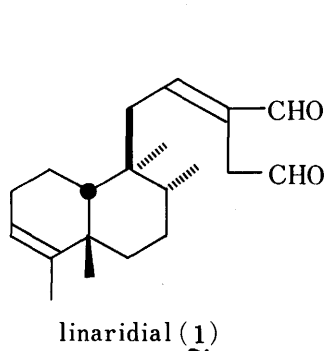
論 文 内 容 の 要 旨

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。

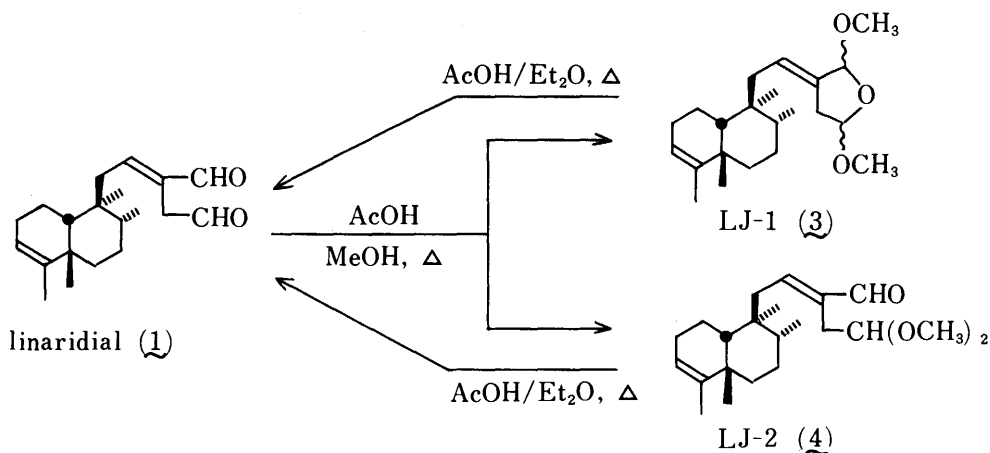
当研究室ではゴマノハグサ科植物成分研究の一環として、これまでにウンランの地上部および地下部の水溶性成分を検索し、天然から得られたものとしてはじめての Cl を含む iridoid 配糖体 linarioside を単離、構造決定している。また同時に文献既知の 2 種の iridoid 配糖体をも単離し、同定している。

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をからは, (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 cleridane 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。

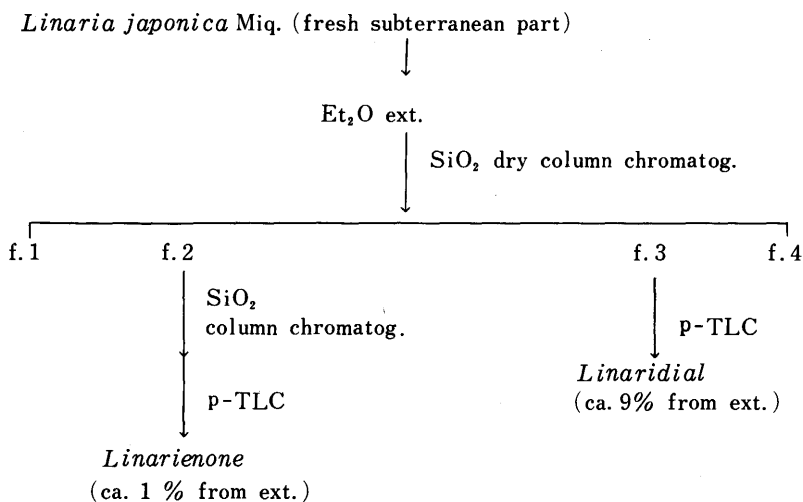


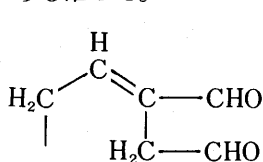
Chart 1

第2章 Linaridial の官能基と炭素骨格

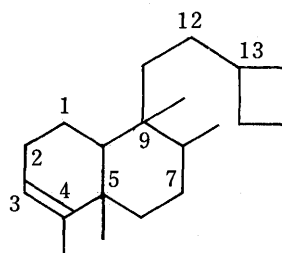
Linaridial(1), $[\alpha]_D +13^\circ$, C₂₀H₃₀O₂ (M⁺, high mass)は, red tetrazolium salt による還元性試

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 NOE観測からも確めた。



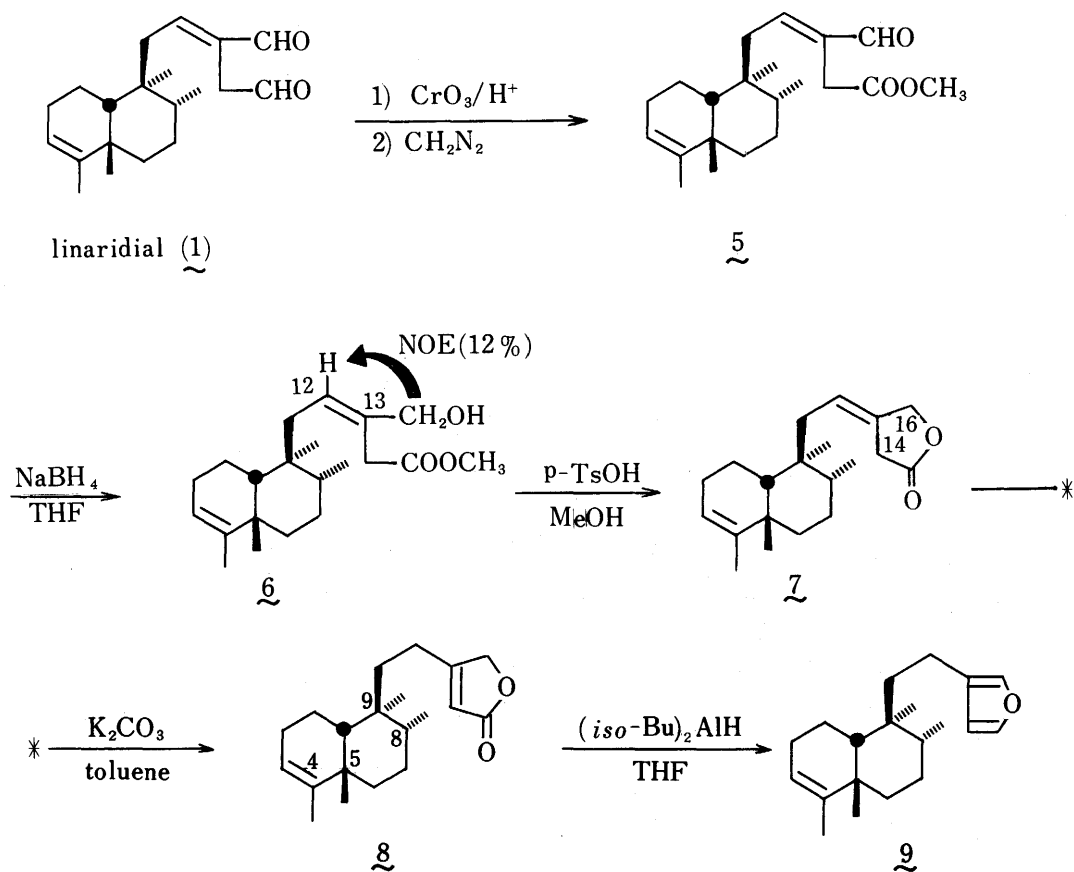
i



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)



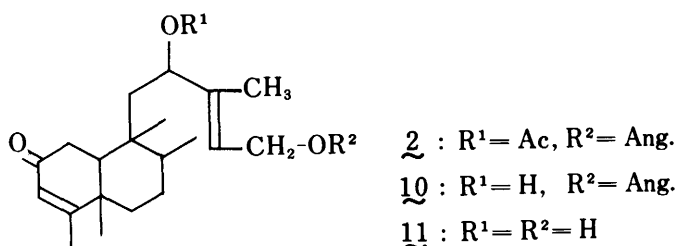
に誘導し、1の側鎖部分が1,4-dial構造をもつことを化学的に明らかにするとともに、linaridialの絶対配置を含めた化学構造を決定した。

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。

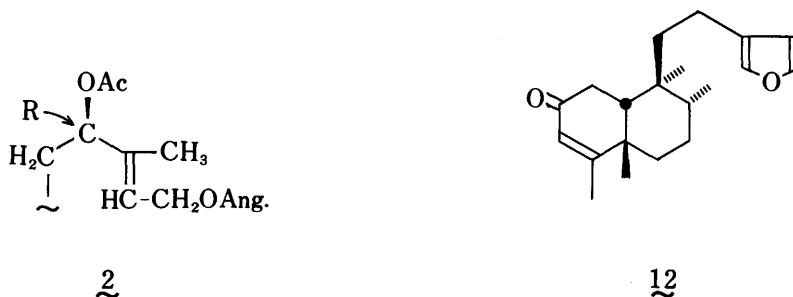
第5章 Linarinenoneの官能基と炭素骨格

Linarinenone(2), oil, $[\alpha]_D^{20} + 30^\circ$, $C_{27}H_{40}O_5$ (M^+ , high mass)は、その種々の physical data (UV, IR, RMR, mass) から側鎖に acetoxyl 基と angeloyloxyl 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 acyloxyl 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。



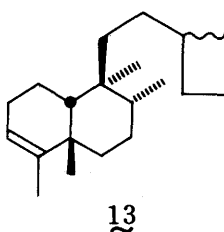
第6章 Linarinenoneの立体構造

Linarinenone(2)の側鎖の立体構造については、des acetyl-linarinenone(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 5 β -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、linarinenone は linaridial(1)と同一の絶対配置をもつことを推定した。

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



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。