



Title	Jungermanniales苔類が産生するテルペノイドの植物化学的研究
Author(s)	武田, 礼二
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/33576">https://hdl.handle.net/11094/33576</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"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</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

氏名・(本籍)	武 田 礼 二
学位の種類	薬 学 博 士
学位記番号	第 5 9 2 9 号
学位授与の日付	昭和 58 年 3 月 3 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	<b>Jungermanniales 苔類が産生するテルペノイドの植物化学的研究</b>
論文審査委員	(主査) 教授 北川 勲 (副査) 教授 池原 森男 教授 岩田 宙造 教授 田村 恭光

## 論 文 内 容 の 要 旨

### 緒 論

蘚苔類は最初の陸上植物の一つで、その起源についても緑藻類からの進化説とシダ類との共通の祖先である古生マツバランからの進化説があり、植物分類学上、特異な位置を占めている。特に苔類は、葉状体の細胞内に種に特徴的な油体を含んでいる。したがって、それらの代謝機構についても、通常の高等植物と比較して顕著な相違が予想され、新規化合物の産生が期待される。

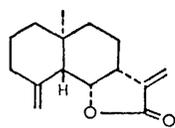
著者は、このように興味ある苔類の中・茎葉体苔類 *Jungermanniales* (ウロコゴケ目) に属する大型 2 種、および小型 1 種の苔とその培養細胞について詳細な成分検索を行い、それらの化学構造を明らかにすると共に、生理活性、生合成、進化、組織培養に関して興味ある知見を得た。

### 本 論

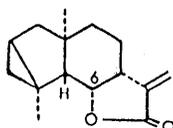
#### 第一章 *Frullania botheri* Steph. のアレルギー起因物質<sup>1)</sup>

ヤスデゴケ科の苔は接触性皮膚炎誘発作用を有するセスキテルペンラクトン類を産生することで知られている。暖地の岩壁、腐植に群生する大型の苔 *Frullania botheri* Steph. のエーテル抽出物から 2 種の新セスキテルペン、(+)- $\beta$ -frullanolide 1 と (+)-brothenolide 2 を単離した。

1 の構造はそのスペクトルデータから eudesmanolide と推定され、*Costus root oil* の成分 (+)-costunolide より誘導して絶対構造を含めて証明した。



(+)-β-frullanolide 1



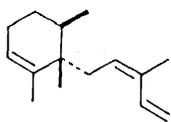
(+)-brothenolide 2

2の構造はそのスペクトルデータから三員環を持ったセスキテルペン $\alpha, \beta$ -不飽和- $\gamma$ -ラクトンであることがわかる。2を種々の化合物に誘導し、シフト試薬を用いたデカップリング実験から eudesmanolide である 2 式と決定した。三員環部の立体配置については D 化合物に誘導し、NMR において、6-OH 基と 6-keto 基の  $\text{CH}_3$  基、 $\text{CH}_2\text{D}$  基に対する anisotropic effect の差により決定した。また、2 は 1 と同じ CD 極大値を示すことから 1 と同じ絶対構造であることが判明した。

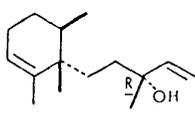
## 第二章 *Ptychanthus striatus* (Lehm. et Lindenb.) Ness の成分<sup>2)</sup>

大型苔類 *Ptychanthus striatus* のアセトン抽出物から 4 種の新セスキテルペン、striatene 3, striatol 4,  $\beta$ -monocyclonerolidol 5, ptychanolide 6 を単離した。

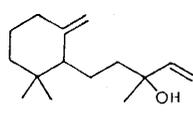
4 の脱水体が 3 と一致し、3 と 4 は同じ単環性骨格を持ち、3 のエポキシ化体の IR, UV, NMR, MS より 3 は 3-methyl-penta-1, 3-diene 鎖を持つことが判明し、また 4 のシフト試薬を用いたデカップリング、NOE 実験から立体構造が明らかになった。また、その絶対構造はエポキシ化体から誘導されたベンゾエート体及び 4 のベンゾエート体に allyl benzoate の CD exciton chirality method を適用して決定した。



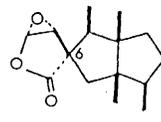
striatene 3



striatol 4



$\beta$ -monocyclonerolidol 5



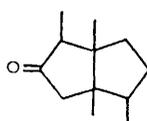
ptychanolide 6

5 はスペクトルデータから monocyclonerolidol と推定し、(±)- $\alpha$ -ionone から合成した化合物が IR, NMR, MS, GC で 5 と完全に一致することから決定した。

6 の構造は IR, NMR, MS から  $\gamma$ -ラクトン、エーテル結合を有するセスキテルペンで、種々の化合物に誘導し、それらの 360MHz NMR の検討からエポキシ環がラクトン環上にあり、さらに、ラクトン環が 6 位でスピロ結合していることが判明した。また、炭化水素体 7 に誘導し、その構造が  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR から bicyclo [3, 3, 0]octane の対称構造であることを明らかにした。ケト体 8 の CD, 6 の X 線解析によりラクトン部を含めた絶対構造を 6 式と確定した。



7

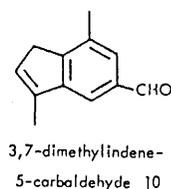
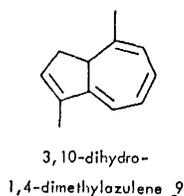


8

## 第三章 *Calypogeia granulata* Inoue の培養細胞<sup>3)</sup>

*Calypogeia granulata* の孢子から培養細胞を誘導し、その精油成分を母植物、再分化植物と比較

すると定性的、定量的によく似ていた。この結果は陸上植物においては初めての例である。精油成分として10種の既知セスキテルペンと同定し、5種の新セスキテルペン、3,10-dihydro-1,4-dimethylazulene **9**, trinoranastreptene, 3,7-dimethyl-5-carbaldehyde **10**, 2-acetoxy-3-hydroxybicyclgermacrene, 3-acetoxy-2-hydroxybicyclgermacreneを単離し、これらの構造を360MHz NMRによるデカップリング、NOE実験等の結果から決定した。



イソプレン則に従わない**10**と主成分である1,4-dimethylazuleneの生合成を $^{13}\text{C}_3\text{COONa}$ を用いて検討した。細胞培養は、糖の代わりに5 mMの $^{13}\text{C}_3\text{COONa}$ を加えて30日間培養を行った。 $^{13}\text{C}$ -enrich化合物を単離し、その $^{13}\text{C}$  NMRの検討より、その生合成経路が明らかになった。

#### 結 論

Jungermanniales (ウロコゴケ目) 苔類3種について植物化学的検討を行い、以下の知見を得た。

- 1) *Frullania brotheri* Steph. から新セスキテルペン (+)- $\beta$ -frullanolideとアレルギー誘発活性を示す新セスキテルペン (+)-brothenolideを単離し、その構造を明らかにした。
- 2) *Ptychanthus striatus* (Lehm. et Lindenb.) Nees から化学成分的に苔類と藻類を関連づける位置を占める新セスキテルペン, stiatene, striatol,  $\beta$ -monocyclonerolidolを単離し、その化学構造を明らかにし、またイソプレン則に従わない苔類特有の pinguisone型セスキテルペン類の生合成中間体と考えられるptychanolideを単離し、その構造を明らかにした。
- 3) *Calypogeia granulata* Inoueの配偶体の細胞培養に成功し、その成分検索を行い、母植物と同じ成分組成であることを明らかにすると共に、不安定なazulene中間体dihydroazuleneなどの新化合物を単離し、その化学構造を明らかにした。また、培養細胞を用いてトリノルセスキテルペン類の生合成経路を明らかにした。

#### 文 献

- 1) R. Takeda, Y. Ohta and Y. Hirose, Chemistry Lett., **1980**, 1461 .  
R. Takeda, Y. Ohta and Y. Hirose, Bull. Chem. Soc. Japan, in the press.
- 2) R. Takeda, H. Naoki, T. Iwashita and Y. Hirose, Tetrahedron Lett., **1981**, 5310.  
R. Takeda, R. Mori and Y. Hirose, Chemistry Lett., **1982**, 1625.  
R. Takeda, H. Naoki, T. Iwashita, K. Mizukawa, Y. Hirose, T. Ishida and M. Inoue, Bull. Chem. Soc. Japan, in the press.
- 3) R. Takeda and K. Katoh, Planta, **151**, 525, 1981 .  
R. Takeda and K. Katoh, J. Am. Chem. Soc., in the press.

R. Takeda and K. Katoh, Bull. Chem. Soc. Japan, in the press.

### 論文の審査結果の要旨

苔類の代謝産物は、その化学構造の新規性や生理活性のみならず、苔類の進化を考察する点からも重要な研究課題である。本論文は、Jungermanniales（ウロコゴケ目）に属する苔類の中、特徴的な苔3種を素材として、それらが、産生するテルペノイド成分について、化学構造の解明や生合成の研究、さらに組織培養の研究を行い、植物化学的に重要な、かつ、苔類の進化を考える上から興味深い成果について述べている。

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。