OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	6, 10ージメチルスピロ［4.5］デカー2, 8ージオンを中間原料とする数種の生物活性セスキテルペン類の全合成研究
Author(s)	竹本, 佳司
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35885
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

【4】

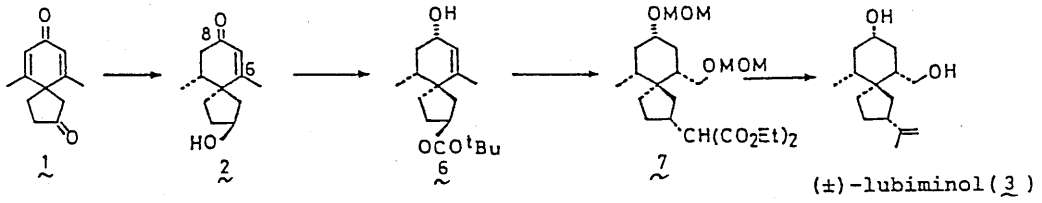
氏名・(本籍)	竹本佳司 (たけもとよしじ)
学位の種類	薬学博士
学位記番号	第8147号
学位授与の日付	昭和63年3月25日
学位授与の要件	薬学研究科薬品化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	6，10－ジメチルスピロ［4.5］デカ－2，8－ジオンを中間原料とする数種の生物活性セスキテルペン類の全合成研究
論文審査委員	(主査) 教授 岩田 宙造 (副査) 教授 北川 勲　教授 枡井雅一郎　教授 田村 恭光

論文内容の要旨

植物が病原菌の感染を受けた際に，その抵抗反応と相前後して植物組織中に産生する抗菌性物質を，一般に植物防御物質という意味でファイトアレキシンと呼んでいる。既に，数多くの化合物がファイトアレキシンとして単離されているが，その中で，ナス科植物（ジャガイモ，タバコなど）から単離された化合物はスピロヴェチバン型セスキテルペン類に属し，その特異な炭素骨格ならびに興味深い生理活性を有することから注目を集め，植物の抵抗性機構解明という観点から，近年盛んにその合成研究が行われている。

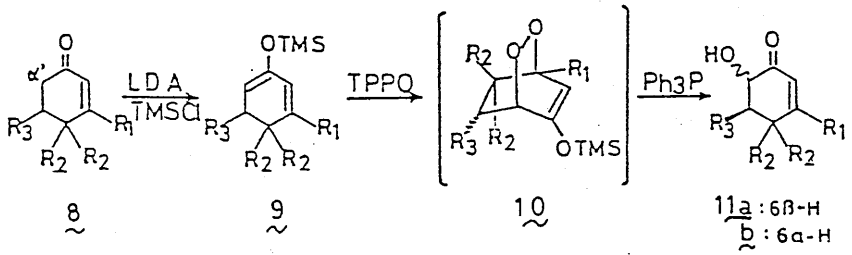
著者は，当研究室で既に立体選択的に合成しているスピロジエノン体（1）を中間原料として，その立体選択的還元によって得られるスピロエノン体（2）を鍵中間体とした，上記スピロヴェチバン型ファイトアレキシン類の一般合成法を確立するため，C_6位およびC_8位に不斉を有するlubiminol（3）とC_9位に水酸基を有する3－hydroxysolavetivone（4），およびこれらファイトアレキシンの中で最も不斉炭素が多く酸化段階の高いoxylubimin（5）を標的化合物として選び，その全合成について検討した。

まず，スピロエノン体（2）のC_8位ケトンを，Red－Al還元により立体選択的にアルコール体（6）



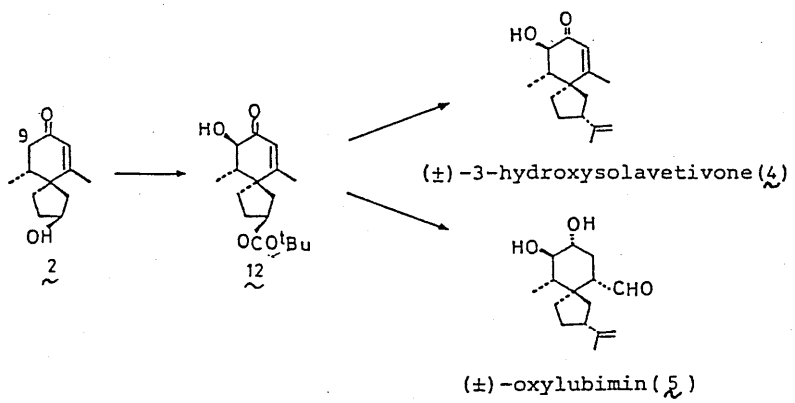
へ誘導したのち，C_6-C_7二重結合の接触還元も立体選択的に行い飽和アルコール体（7）を得た。最後に，五員環上の置換基をイソプロペニル基に変換して，（±）－lubiminol（3）の全合成を行った。

また，C_9位に水酸基を有するファイトアレキシンを合成するためには，エノン体のα'位へ立体選択的に水酸基を導入する反応が必須となるが，従来の酸化法ではその立体選択性が乏しく（トランス：シス＝1／1－2／1），満足のゆく結果を得ることはできなかった。そこで，立体選択性を向上させるために，まずエノン体（8）をシリルエノールエーテル体（9）に変換したのち，triphenyl phosphite ozonide（ＴＰＰＯ）で酸化してendoperoxide体（10）を形成させ，続いてこの過酸化物をトリフェニルホスフィンで還元することにより，好収率で，しかも立体選択的（$R_2=R_3=Me$，トランス：シス＝8／1）にトランスアルコール体（11a）を得る新規の水酸化反応を見出した。



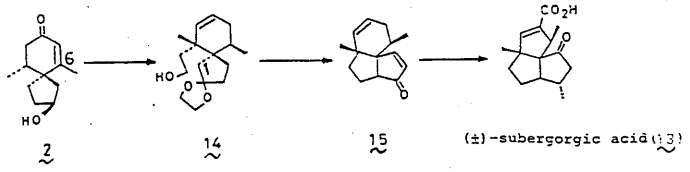
8　9　10

続いて，このＴＰＰＯ法をエノン体（2）に適応することによって，C_9位へ立体選択的に水酸基を導入して12を合成し，以下（±）－lubiminol（3）合成の場合と同様に12から数工程を経て，それぞれ（±）－3－hydroxysolavetivone（4）と（±）－oxylubimin（5）へ変換した。



2　12

さらに，鍵中間体（2）の利用拡張としてPacific gorgonian coralから単離され，心臓毒性を有する新規のアンギュラートリキナン型セスキテルペン，subergorgic acid（13）への誘導を検討した。まず，2のC_6位へ立体選択的に二炭素鎖を導入して14としたのち，C_1位の炭素との間で閉環反応を行ってトリシクロ体（15）へ導き，最後に，その六員環部を縮環して（±）－13の最初の全合成を行った。



2　14　15

以上のように，著者はエノン体のα'位水酸化反応を新たに見出すと共に，スピロジエノン体（1）から合成可能な鍵中間体（2）を用いて，目的とする四つのセスキテルペンの立体選択的全合成にも成功した。

論文の審査結果の要旨

ナス科植物から単離されたファイトアレキシン（植物が病原菌の感染を受けた際，自己防御のため産生する抗菌物質の総称）として知られているlubiminol，hydroxysolavetivoneおよびoxylubiminのラセミ体をそれぞれ立体選択的に全合成した。これによりスピロヴェチバン型ファイトアレキシン類の一般合成法が確立された。またpacific gorgonian coralから単離されたsubergorgic acidのラセミ体の最初の立体選択的全合成に成功した。

以上の成果は薬学博士の学位請求論文として価値あるものと認める。