

くろ の まさ やす
黒 の 野 昌 庸

授 与 学 位	理 学 博 士
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 3 8 年 9 月 1 8 日
学 位 記 番 号	理 第 2 7 号
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項
学 位 論 文 題 目	Structure of Taxinine (タキシニンの構造)

論 文 審 査 委 員	東 北 大 学 教 授	中 西 香 爾
	東 北 大 学 教 授	野 副 鉄 男
	東 北 大 学 教 授	北 原 喜 男

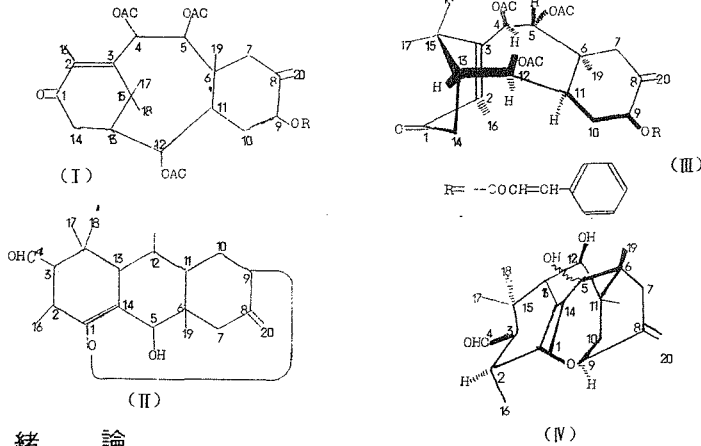
論 文 題 目

- 第一章 要 旨
- 第二章 緒 論
- 第三章 タキシニンの分子式
- 第四章 タキシニンの構造
- 第五章 アンヒドロタキシノールの構造
- 第六章 タキシニンの立体化学
- 第七章 タキシニン誘導体の質量スペクトル
- 第八章 実 験
- 第九章 参 考 分 献
- 第十章 感 謝

論文内容要旨

〔第一章〕 要 旨

タキニンおよびアンヒドロタキノールの構造はそれぞれ(I)と(II)で、またその立体化学は(III)と(IV)であることが分解実験および物理定数から分つた。タキニン誘導体の質量スペクトルについても考察する。



〔第二章〕 緒 論

いちい (*Taxus baccata* L. Subsp. *cuspidate* Pilg. et Zucc.) は別名をあららぎ、おんこ、すほらのき等と言い、我が国の北部深山とくに北海道に野生する常緑喬木である。この葉は煎剤として利尿・通経の目的に古くから使用されてきた。1922年にこの葉の有毒成分・無晶形アルカロイド・タキシンが単離され、さらに1931年には中性物質タキニンも単離された。その後いくたの研究者によつて構造が究明されてきたが、構造を決定するまでに至らなかつた。

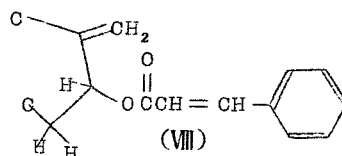
著者は1960年にこの研究に着手し、タキシンの熱分解でタキニンが生成することを知り、後者の構造決定を目的とした。

〔第三章〕 タキシニンの分子式

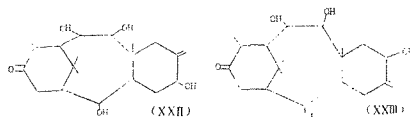
タキシニンの分子式が $C_{35}H_{42}O_9$ [M. W. 606.69] であることがX線回折法 [M. W. 611 ± 10] および超遠心沈降平衡法 [M. W. 602 × 10²] による分子量の測定、核磁気共鳴スペクトルから求めた水素数 (42-43個) および各種誘導体の分析値から明らかになつた。

〔第四章〕 タキシニンの構造

タキニン(I) $C_{35}H_{42}O_9$ を Pd-C 上で接触還元するとジヒドロ体(V) $C_{35}H_{44}O_9$ をへてテトラヒドロ体(M) $C_{35}H_{46}O_9$ が得られる。この際に一部分が加水素分解されてジヒドロケイ皮酸とトリアセチル体(N) $C_{26}H_{38}O_7$ が生成する。(V)をオゾン酸化するとホルムアルデヒドが生成すること、(I), (V), (M)の核磁気共鳴スペクトルに見られるA BX型のX成分に相当するシグナル (約4.5 τ, スピン結合定数, J = 6.8, 1.7 cps) が(M)には存在しないこと、およびこの四種の誘導体の赤外



タキシニン(I)およびタキシノール (XVI) の誘導体すべてに三級炭素に付いたメチル基が3個存在することが核磁気共鳴スペクトルから分る。この事実と部分構造 (XVII) と (XXI) を考え合わせると、タキシノールの構造として (XXII) と (XXIII) が可能となる。



しかし、(XVI) を NaIO_4 で酸化し、ついでアセチル化すると生成するジアセチルセコタキシノール (XXIV) の核磁気共鳴スペクトル [8.33 τ (s)2Hs ; 6.11 τ (q)H (J = 7.4, 2.5 cps) ; 4.39 (q)H (J = 12.0, 6.0 cps)] は (XXII) から誘導できる構造(XXIV)でのみ説明できる。それゆえにタキシノールの構造は (XXII) でタキシンの構造は(I)である。



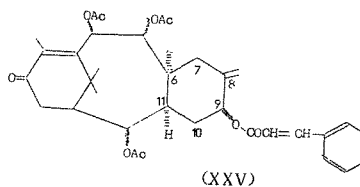
〔第五章〕アンヒドロタキシノールの構造

タキシニン(I)を直接アルカリ分解するか、メタノール分解した後 NaIO_4 酸化し、つぎに亜鉛と酢酸で還元し、最後にアルカリ分解すると、アンヒドロタキシノール(II) $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$ が得られる。(II)およびその誘導体の紫外・赤外吸収および核磁気共鳴スペクトルを基にして、タキシニンからの誘導機構を考えると、アンヒドロタキシノールの平面構造と立体化学は(III)と(IV)で与えられる。

〔第六章〕タキシニンの立体化学

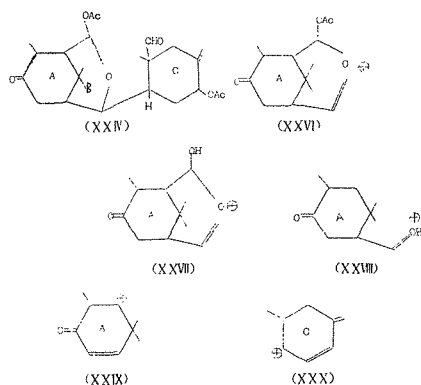
アルカリ分解でタキシニン(I)から(II)が生成する際には、番号 6, 9, 11 の炭素の立体配置は変化しないので立体構造(III)から (XXV) の立体構造式がタキシニンに対して誘導できる。

(I)およびその誘導体のスピン結合定数を考慮するとタキシニンの立体構造は(III)となる。



〔第七章〕タキシニン誘導体の質量スペクトル

タキシノール (XVI) とその誘導体およびアンヒドロタキシノール(II)の質量スペクトルもこれらの構造が正当であることを支持している。たとえばジアセチルセコタキシノール (XXIV) の質量スペクトルの m/e : 239, 197, 169, 137および107はそれぞれ次の構造 (XXVI), (XXVII), (XXVIII), (XXIX), (XXX) に帰属すると考えられる。



論 文 審 査 要 旨

黒野昌庸の論文はいちい葉の有効成分タキシニンの構造に関するものである。いちいは別名をあららぎ、おんこ、すほらのきなどといい、わが国の北部深山とくに北海道に野生する常緑喬木である。この葉は煎劑として利尿、通経の目的に古くから民間で使用されてきた。1922年にこの葉の有効成分であるタキシンが無晶形に単離され、1931年にはさらにタキシンからジメチルアミノ基のとれた中性物質タキシニンが結晶状に単離された。その後、日本、ドイツ、イギリスその他でいくたの研究が行われたが（現在も盛に続行中）、きわめて特異な骨核構造をもち、また誘導体や分解産物がなかなか結晶性に得られないため、構造を決定するまでに至らなかつた。黒野は最近の物理測定法も併用してようやくこのタキシニンの推定構造式を提出し、さらに立体構造についても数多くの知見を得ることができた。まずタキシニンの分子式が $C_{35}H_{42}O_9$ であることをX線回折法および超遠心沈降平衡法による分子量の測定、核磁気共鳴吸収スペクトルから求めた水素数（42～43個）、および各種誘導体の分析値から明らかにした。タキシニンはA、B、Cの3個の環が縮合した構造をもっており、A環は6員環、B環は8員環、C環は6員環であり、このうちA、B環は1、3位で縮合しているために、化学的ならびにスペクトル的な異常性が現われる事がわかつた。この3個の環に、3個のアセチル基が2級水酸基に、また1個のシナモイル基が2級水酸基に結合しており、他にオレフィ ンメチル1個、3級炭素についたメチルが3個、末端メチレンが1個、 α, β -不飽和ケトンが1個存在している。これら各グループの確認は主としてスペクトル（赤外線、紫外線、核磁気）から行い、各グループの結合位置の相対関係は各種水素化誘導体、酸化誘導体、アルカリ処理物、亜鉛—酢酸処理物その他の結晶性誘導体の化学反応とスペクトルから行い、さらに数多くの質量スペクトルを測定してその開裂様式から行つた。立体化学についての知見は、核磁気共鳴スペクトルのスピン結合定数をもとにして得た。これら各方法を総合的に判断してタキシニンに対し全く新しい骨核構造を提出するに至つた。

本人は昭和37年度に東京教育大学大学院博士課程を退学したものであるが、論文審査に当つてはまず試験委員が本人に面接した。また化学専攻の担当教授、助教授15名が参加して論文内容につき約30分説明を求め、その後約30分質問を行ひ、その結果と以上の論文内容を総合判断して、黒野昌庸提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。