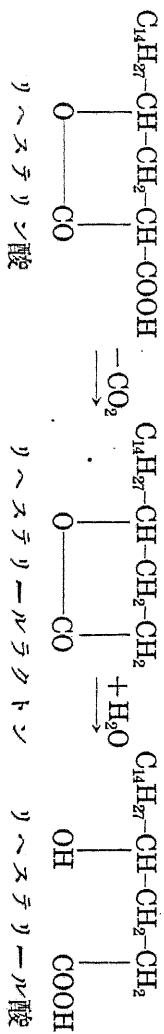


藥學博士淺野三千三君の「地衣脂肪酸並にプルヴェイン酸

系色素に關する研究」に對する授賞審査要旨

一九〇二年 Zopf はセトラリアイスランデカ (えーらんたい) なる地衣より一種の脂肪性の酸 $C_{18}H_{32}O_4$ を抽出し、之をプロトリヘステリン酸と命名し先人 (Knop u. Schnedermann, Sinnhold) の得たるリヘステリン酸なるものは、抽出の際に分子轉位によりて變生したるものなることを明にしたるも其の構造を決定するに至らず。次で Böhm は Sinnhold の方法によりてリヘステリール酸を作り、其のプロームを吸収せざる點によりて之を飽和化合物と考へ、之を乾溜してリヘステリールラクトンを得又後者の鹼化によりてリヘステリール酸を生せしめ、其の變化を次の如く説明せり。

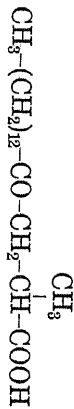


此の説明に於ける不合理は、リヘステリール酸が決してラクtoonに復歸せざる事に於て明瞭にして、リヘステリン酸及び其の母體たるプロトリヘステリン酸の構造は、如此簡單に解決し得べからざ

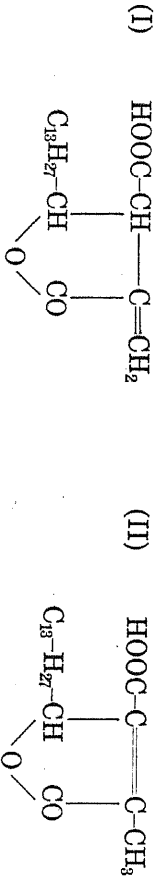
ることを示せり。

本研究者は邦産地衣コバノエランタイより *Zopf* のプロトリヘステリン酸(右旋性)の光學的對掌體たる *l*-プロトリヘステリン酸を抽出し、之を原料となし其の構造研究に開始し遂に目的を達することを得たり。

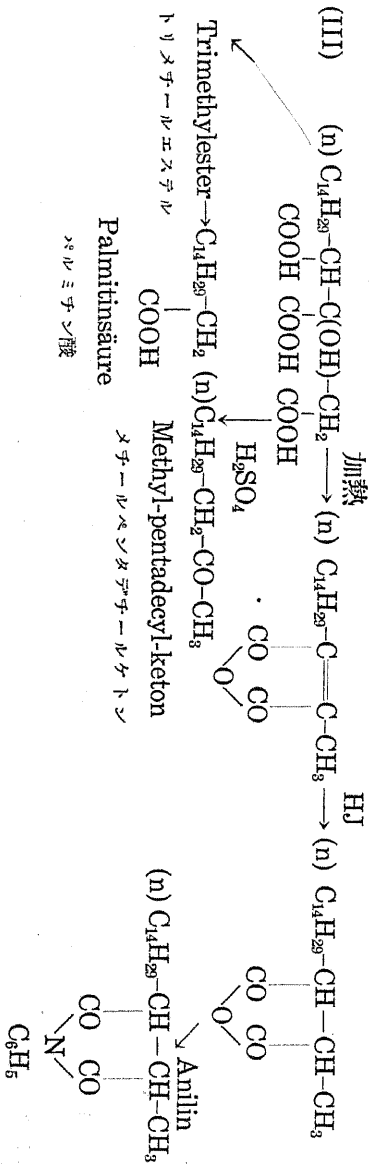
本研究者はリヘステリール酸がベームの唱ふる如く γ -オキシ酸にあらずして、一種のケトン酸なることを認め其のオキシムのベックマン轉位生産物を臭化水素を以て分解し、*n*-トリデチールアミンとメチール琥珀酸を生ずることを認め更に合成によりて次の構造を確證したり。



他方プロトリヘステリン酸は之をオゾン分解に附するに、蟻酸、蓆酸及び α -オキシペンタデチール酸を生ずるにより (I) なる構造を有することを推論すべく、從てリヘステリン酸には (II) なる構造式を與ふべきなり。

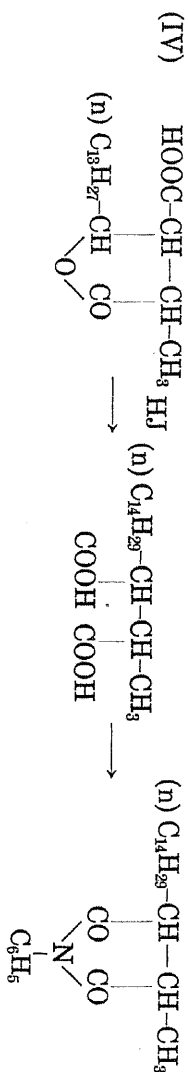


又著者はヘッセがバルメリアカペラータなる地衣より抽出したるカペラト酸の構造を研究し、其のエステルメチルを鹼化して除去したるノルカペラット酸を濃硫酸を以て処理し、メチールペンタデチールケントを作り、又カペラット酸デメチールエステルをアルカリを以て鹼化しノルカペラット酸の傍らバルミチン酸の生成を證明し、又ノルカペラット酸の加熱成生物を沃度水素酸と共に封管中に熱して還元したる後之にアニリンを作用せしめ、メチールテトラデチールスクチンアニルを得、是等の事實を綜合してカペラット酸は(III)なる構造を有する高級枸橼酸誘導體なることを断定し、其の變化を左の式を以て説明したり。



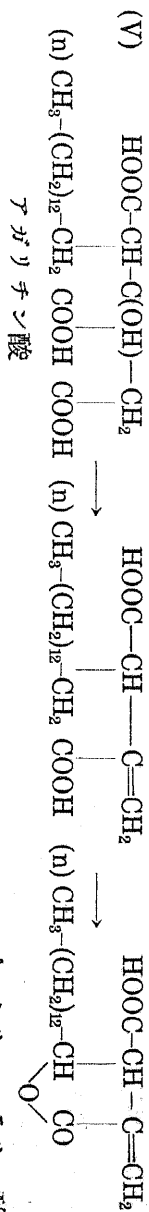
更に著者はネフロモプシストラケイ、フォルマ、エクトカルピズマなる地衣より一種の脂肪酸

$C_{19}H_{31}O_4$ を抽出し、之をネフロモプシン酸と命名し其の一鹽基性ラクトン酸なること、及び之を沃度水素酸と高温に熱したる後にアニリンを作用せしめ、メチールテトラヂールスクチンアニルを生ずる事實よりネフロモプシン酸に(IV)なる構造を與へ、二素水プロトリヘステリン酸の一立體異性體なることを唱ふ。



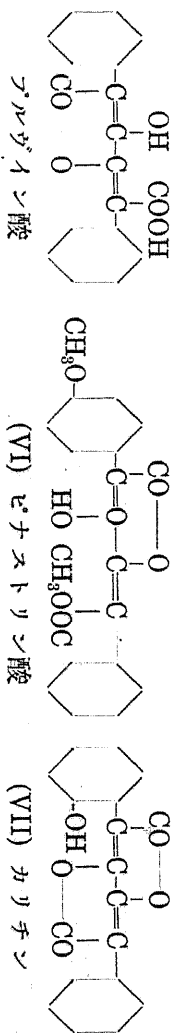
以上三種の地衣酸とフオメスオフェシナリスなる菌の一成分、アガリチン酸との關係は極めて興味あるものにして、トームス及フオーゲルザングの研究によれば、アガリチン酸は(V)なる構造を有する一種のヘキサヂール枸橼酸に相當し、カベラット酸のエステルメチルを除きたるノルカベラット酸は實に Agaricinsäure の側鎖より $(CH_2)_2$ 少なき低位のホモログなりとす。殊に木下廣野氏が枸橼酸に對し一絲狀菌アスベルギルスイタコニクスを作用せしめ、之をイタコン酸に變せしめたる一實驗の結果は、アガリチン酸よりプロトリヘステリン酸への地衣體內に於ける變化の一端を示すものなりとする著者の見は菌と地衣との植物學的親縁の關係より考察するも多大の興味と暗示を與ふるも

のなるべし。

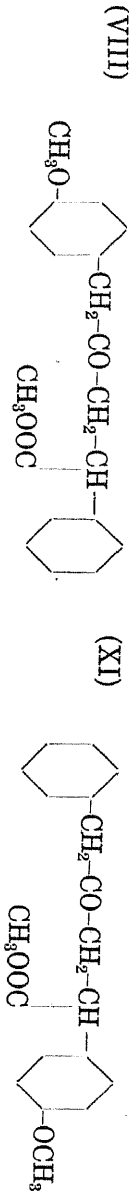


プロトランスマチン酸

更に著者はブルウイン酸系列の地衣色素ピナストリン酸 (VI) 及びカリチン (VII) の二種の構造を決定し且是等を合成したり。



此のピナストリン酸の構造決定に肝要なることは中央のブタデエンラクトンカルボン酸を固定するときは、メトキシル基が左右何れのベンツォール核に附着するやにあり、之を決定する爲めに著者はピナストリン酸を還元せしめ、Pモノメトオキシヒドロコルニキユラール酸、メチールエステルとなし、之を合成によりて得たる二つの可能なるべき物質 (VIII) 及び (IX) と比較し、(VIII) と一致することを認め、従て Pinastrinsäure の構造は (VI) と確定したり。



此の種の化合物を合成するフォルハールドの方法はベンチールチアニド二分子と蓆酸エステル一分子とをナトリウムの助けにより縮合し、先づフェニールケチビン酸デニトリルとなし、更に硫酸によりブルヴイン酸を生ぜしむるにあるが、兩端のフェニール核が同一ナラザル場合には直に此の混合のベンチールチアニドを原料となすときは複雑なる混合物を生して其の分離殆ど不可能なり、故に著者はピナストリン酸の場合にありては先P—メトオキシベンチールチアニドに蓆酸エステルを縮合せしめP—メトオキシフェニール、チアンブレンツトラウベン酸エステルを作り、之れにベンチールチアニドを縮合せしめて生ずるP—モノメトオキシデフェニールケチビン酸デニトリルを硫酸を以て處理し、P—モノメトオキシブルヴイン酸無水物を作り、之にメタノール加里ヲ作用せしめて天然品と一致するピナストリン酸に到達したり。同様にO—メトオキシフェニールチアンブレンツトラウベン酸エステルにベンチールチアニドを縮合せしめて、O—メトオキシデフェニールケチビン酸デニトリルとなし、之を沃度水素酸を以て適當に所理するときはモトオキシル基ヲ鹼化すると同時にニトリル基を鹼化し、直にラクトン化して天然カリチンと同一物を生ずることを認たり。

之を要するに著者は三種の地衣脂肪酸の構造を決定し菌の生成との關係を明にし、又二種のブルヴ
イン酸系地衣色素の構造を決定したのみならず、一般研究方法と合成法とに重要な改良を行ひ地衣
成分研究方法に貢獻すること多大なり。