

理學博士北里善次郎君の「サポゲニンの構造に關する研究」

に對する授賞審査要旨

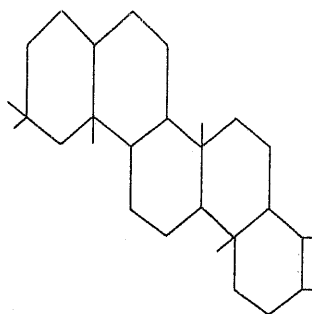
フェナントレン核より誘導せらるべき自然物質の化學構造に關する知見は最近數年間に於て著甚なる發展を見たり。即ち強心性諸配糖體のアグリコン類、溶血作用あるサポニン配糖體のアグリコンたるサポゲニン類、諸種動物性ホルモン、造瘍性物質、膽汁酸、グイタミンD等の古來知られたる著名の物質コレステリンと一連の關係を有すること明らかになりたることは是なり。北里博士は夙に本問題に着眼する處あり、サポゲニンの二種ヘテラゲニン及びオレアノール酸の化學構造を決定し、上記諸物質群間の關係を闡明する一鎖鑰を與へたり。北里博士の研究は本邦に於ける類似化合物の徹底的研究の先驅をなせるものにして、又世界諸國の學者の研究に之を比すも敢へて遅れざりしのみならず、その得たる結果は歐米學者の結論を是正し、以て彼等の採る處となりしこと少からず。博士の提出せるサポゲニンの構造式は斯學に於ける嚆矢をなすものとす。

北里博士の業績の概要を記せば次の如し。

先づ延命皮として知られたるむくろじ (*Sapindus Mukorossi* Gaertner) の果皮中に含まれ朝比奈泰彦氏によりて嘗て研究せられしサポニンを容易に且つ好收量に於て抽出單離する方法を發見し、その加

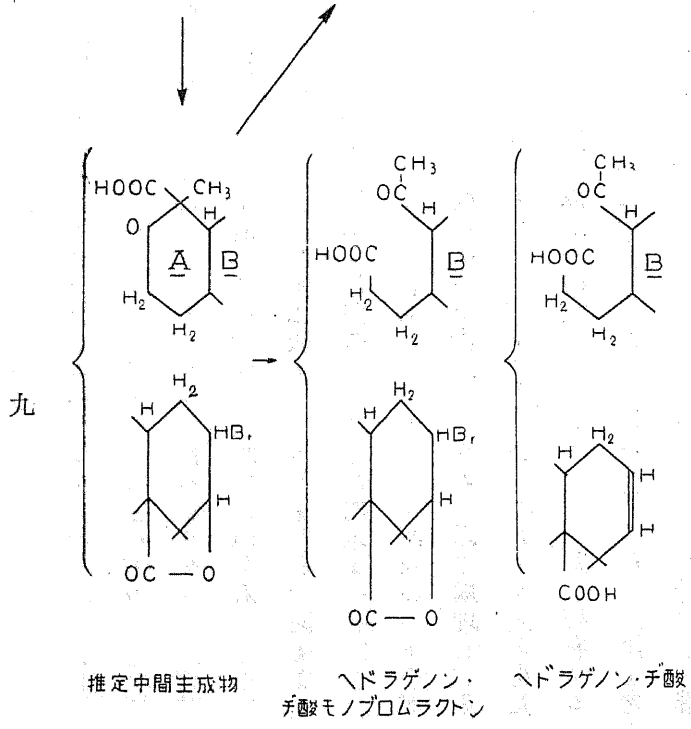
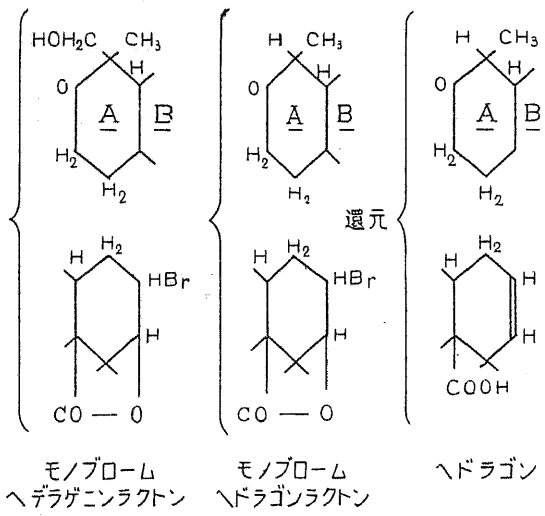
水分解によりて得らるるサポゲニンがヘデラゲニンなることを明らかにし、次に古來慣習の漢方藥竹節人參即ちちくせつにんじん (*Panax japonicum* C. A. Meyer forma *typicum* Nakai) の根莖に含まるるサポニンの加水分解産物がオレアノール酸なることを確めたり。而して爾後五年間の研究に於て報文を公刊すること十一回に及び漸を追うて難解なる是等サポゲニンの構造式を設定するに至りたり。北里博士の採りたる研究方法は諸種酸化劑を用ひてサポゲニンを逐次酸化して得らるる成績物の構造を決定し原物質の構造を定むるにあり。其の方法の割切にして、所説従つてすべて肯綮にあたり。

抑もサポゲニンの構造に關し最初に見解を發表したるは L. Ruzicka にして 1932 年にゼレン又はパラチウム炭と共にサポゲニン類を高温に加熱して脱水素反應を起さしめ、一種のピセン誘導體、サポタリン、デメチルナフタリン、テトラメチルナフタリン、テトラメチルベンツオール及びオクシサ

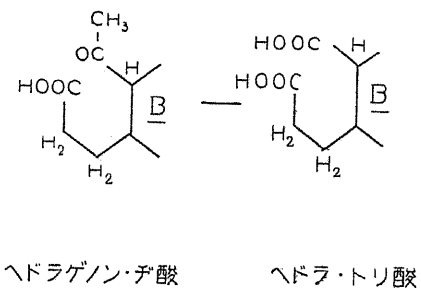
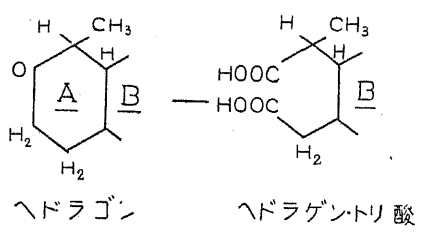


ポタリンを得、イゾブレン重合則に照してサポゲニンの骨格として上の如きものを與へたり。北里博士もヘデラゲニンが五箇の炭素原子環を有すべきことを確實と認むべきも高温に於ける脱水素作用の如き強力なる化學反應によつてヘデラゲニン、オレアノール酸に於けるメチル側鎖がその位置を轉移せしむるの虞無しとせずと思考し本研究に前記酸化法を適用せるものなり。

一、ヘデラゲニンに於ける二箇のアルコホル基中一箇は第一級に、他の一は第二級に屬す。而してヘデラゲニンがチオニル誘導體、オキシコロルフォスフィン誘導體、アセトニル誘導體を與ふるを以て是等の水酸基は1、3又は1、2グリコールを形成すべく、之が1、3グリコールにして1、2



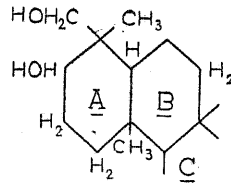
グリコールにあらざることは次の如くにして決定せり。即ちモノブROOMヘドラゲニンラクトンを氷醋酸中に於てベックマン酸化液を以て酸化し、モノブROOMヘドラゴンラクトン及びヘドラゲノン、ヂ酸モノブROOMラクトンを製し、各々を還元に附してそれぞれヘドラゴン及びヘドラゲノン、ヂ酸を得たり。此の際推定上の中間生成物として一種のβケント酸を考へ、此等反應の経緯を右の如くにして説明せり。是等の事實は二箇の水酸基がそれぞれ第一級及び第二級アルコールをなし、而も1、3グリコールを形成し、且つ第一級アルコールの結合する炭素は第四級なることを明示すべし。



次に斯くして得らるるヘドラゴン酸及びヘドラゲノン、ヂ酸を次亞臭素酸カリウムを以て處理し、それぞれヘドラゲン、トリ酸及びヘドラトリ酸を得たり。即ち以上の事實によりカルビニル基を帶有する環は $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$ なる連鎖を含むべく、従つて之は同時にヘドラゲニン骨格の一端に位置を占むべし。又此の環はA環即ち第一環と同一なるべきの理なり。何となれば、他の構造を有する時はベックマン酸化液並びに次亞臭素酸カリウム

によりて斯くも容易には酸化せられざるべく、又其の成績體も三カルボン酸にあらざるべきを以てなり。

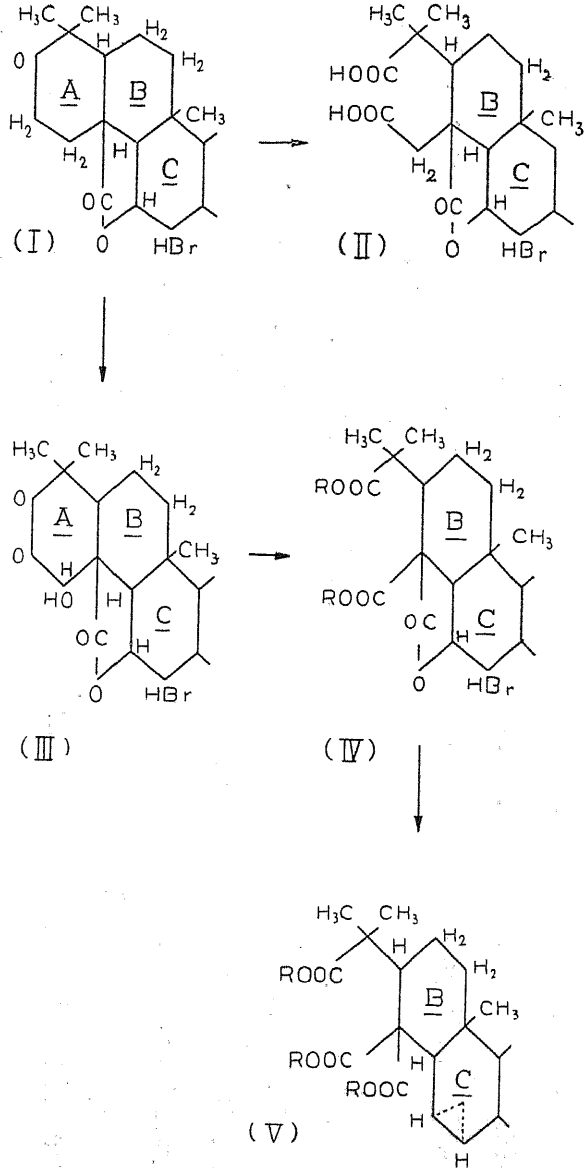
而して此の結果A環には8種の構造が可能となる。此の中より唯一を撰定するに當り、北里博士はカルボキシル基のメチルエステルの鹼化及びメチルエステルの酸化に對する舉措如何によつてAB兩環の構造を次の如く決定したり。

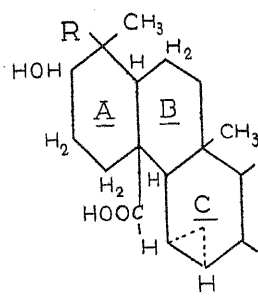
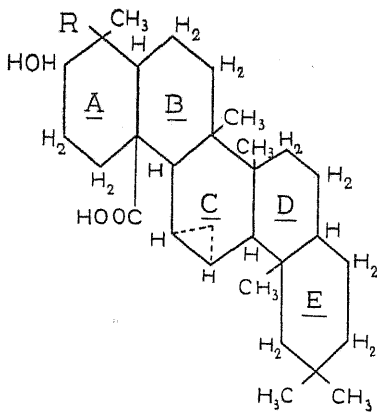


之に引續き二重結合並びにカルボキシル基を有する環の構造に關し研究の歩を進めたり。先づオレアノール酸モノブROOMラクトンのA環に於ける第二級アルコールを酸化してオレアノン酸モノブROOMラクトン(I)に變じ、更に之を醋酸中クロム酸により酸化して一方オレアノール、トリ酸モノブROOMラクトン(II)、他方オレアニン、トリ酸モノブROOMラクトン(IV)に導きたり。此の際中間産物として(III)の如き化合物の生成が豫想せらる。次に(II)をデアツオメタンによりメチル化してトリエステルとなす。之をメタノール性苛性カリ溶液を以て處理すればケトン酸エステルとなる。

此の知見によりオレアノール酸の有するカルボキシル基はA環とB環との共通炭素原子に結合し、二重結合はC環中に存在すること明らかとなりたるにより、A、B、C三環は次の如き相互關係に於て聯結し居るや必せり。而して他の一サボゲニンたるギブソゲニンがオレアノール酸及びヘデラゲニ

ンに變化することは L. Ruzicka の實驗によりて明らかなればカルボキシル基と二重結合とは此の後
 二者に於て同一の位置に存在すべきことも論を俟たざる所なりとす。よつてオレアノール酸によつて
 決定したる A、B、C 三環の構造は直ちにヘデラゲニンに適用して可なり、但し R 基はオレアノール
 酸に於て CH_3 を、ヘデラゲニンに於て $-\text{CH}_2\text{OH}$ を表すものとす。

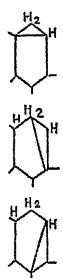




(ヘテラゲニン: R=CH₂OH,
 オレアノール酸: R=CH₃)

之を要するに北里博士の研究は分子量大にして處理に困難を伴ふこと多きサポゲニンの構造を明らかにしたるものにして、かかる物質群の純構造化學研究の數未だ多からざるの時に當り、よく歐米著名の學者に伍して遅れず、独自の立脚點に於て終にその研究を成就するを得たるはその學識力量の卓越せるを示すものにして、有機化學に貢獻せるは固より此の種研究の規範とするに足るものと信ず。

尙C環に於ける二重結合は還元に對して全く不感にして毫も變化せず。かかる二重結合はヒノヅア酸にも存在し、H. Wieland は最近之をの如き形によりて示したるが、之に倣ふ時はヘテラゲニン、オレアノール酸に於けるものは次の如く少くとも三種の構造を考へ得べきも本研究を經たる後ヘテラゲニン及びオレアノール酸に對し次の構造式の設定を見たり。



歐 文 論 文 目 録

| | |
|--|------|
| Zenjiro Kitasato und Chuzaburo Sone: Über die Konstitution des Hederagenins und der Oleanolsäure. Acta Phytochimica Bd. VI, 179-222, (1932). | I |
| Zenjiro Kitasato und Chuzaburo Sone: Ebendasselbst 223-225, (1932). | II |
| Zenjiro Kitasato und Chuzaburo Sone: Ebenda, Bd. VI, 305-314, (1932). | III |
| Zenjiro Kitasato und Chuzaburo Sone: Ebenda Bd. VII, 1-26, (1933) | IV |
| Zenjiro Kitasato: Ebenda, Bd. VII, 169-186, (1933) | V |
| Zenjiro Kitasato: Ebenda, Bd. VIII, 1-18, (1934). | VI |
| Zenjiro Kitasato: Bemerkungen zu einer Arbeit Von S. KUWADA über Oleanolsäure. Ebenda, Bd. VIII, 19-21, (1934). | |
| Zenjiro Kitasato: Über die Konstitution des Hederagenins und der Oleanolsäure. Ebenda, Bd. VIII, 207-220, (1935). | VII |
| Zenjiro Kitasato: Ebenda, Bd. VIII, 255-252, (1935). | VIII |
| Zenjiro Kitasato: Ebenda, Bd. VIII, 315-324, (1935). | IX |
| Zenjiro Kitasato: Über die Konstitution der sauren Sapogenine. ... Über Hederagenin und Oleanolsäure. Ebenda, Bd. IX, 43-60, (1936). | X. |
| Zenjiro Kitasato: Eine zusammenfassende Darstellung. Ebenda, Bd. IX, 61-74, (1936). | XI |
| Zenjiro Kitasato: Zugleich Bemerkungen zu Arbeiten von L. Ruzicka. Ebenda, Bd. IX, 75-82, (1936) | XII |
| Zenjiro Kitasato: Über Hederagenin und Oleanolsäure. Ebenda, Bd. X. 199-210, (1937) | XIII |