

理学博士久保田尚志君の「植物の苦味物質に関する研究」 に対する授賞審査要旨

センブリ・キハダ・リンドウ・ナツミカン・ヒキオコシ・ムラサキハシドイなど昔から広く用いられている民間薬の主要苦味成分は窒素を含まない非アルカロイド性物質で既に明治以来日本の植物化学者及び薬学者の研究対象となってきた。しかし第二次大戦前まではそれらの化学的本質は殆ど不明であった。

久保田尚志君は黒斑病甘藷がつくる苦味物質を研究し、フラン核を有する新しいタイプのテルペン系物質を発見したことが契機となり、多くの植物性苦味物質について系統的研究を行い、それらの殆どすべてが酸素を多く含んだテルペン系物質に属することを明らかにした。この研究は終戦直後より現在に至る二十数年にわたるもので、植物成分の化学に新しい重要な一分野を加えたものである。

(I) 黒斑病甘藷の苦味物質

甘藷の黒斑病とその苦味物質は、大戦直後窮迫した食料事情下にあったわが国の重要問題の一つであった。久保田君は大戦直後の悪条件の中で研究を続け、黒斑病甘藷のエーテル抽出物から Ipomeamarone, Ipomeanine, Batatic acid など β -置換フラン環を有する一群の新物質を分離し、その化学構造を夫々別図 I、II、及び III の如く決定し、

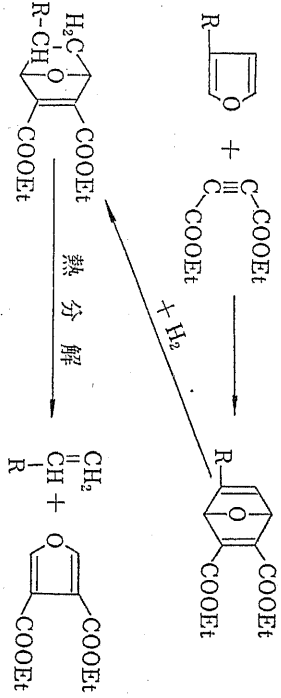
且つ合成によってそれを証明した。

また一九二五年 McWald によってヒュージーランド産の灌木 *Myoporium lectum* より単離された苦味物質で化学構造の不明であった *Ngaione* が *Ipomeamarone* の対掌体即ち (—)-*Ipomeamarone* (別図IV) であることを証明した。久保田君は更に本邦産の *Myoporium* である *Myoporium bonitioides* の成分を検索し *Ngaione* と共に含まれている新しいフラノケトン *Myoporone* (別図V) を単離し、その構造を決定し、且つその合成にも成功した。

これらの久保田君の一連の研究は、当時世界の植物化学者から極めて高く評価され、これに対し昭和三十一年日本化学会賞が授与された。

因みに、フラン環を有するテルペンは一九一四年初比奈、村山両博士によるフランの α -置換体である *Eisholzia ketone* の発見以来久保田君の *Ipomeamarone* の研究までの四〇年間に発見されたものは僅かに二種に過ぎないが、久保田君の研究は α -置換フラン誘導体が、植物界に広く存在することを示したものであり、その後世界各国において α -置換フラノテルペノイド一〇〇余種が発見される端緒となったものである。なお、研究の初期において久保田君の初めて用いた Alder-Rickert 反応の応用によるフラン環の確認法は極めて鮮かな有機化学的手法であって世界の植物化学者の注目を惹いたものでこれによって置換基の位置が次の如く確実に証明される。

また後期において用いられた赤外吸収スペクトル、核磁気共鳴スペクトル、X—線解析による研究方法等の進歩はフラノテルペノイド化学の急速な発展をもたらした。



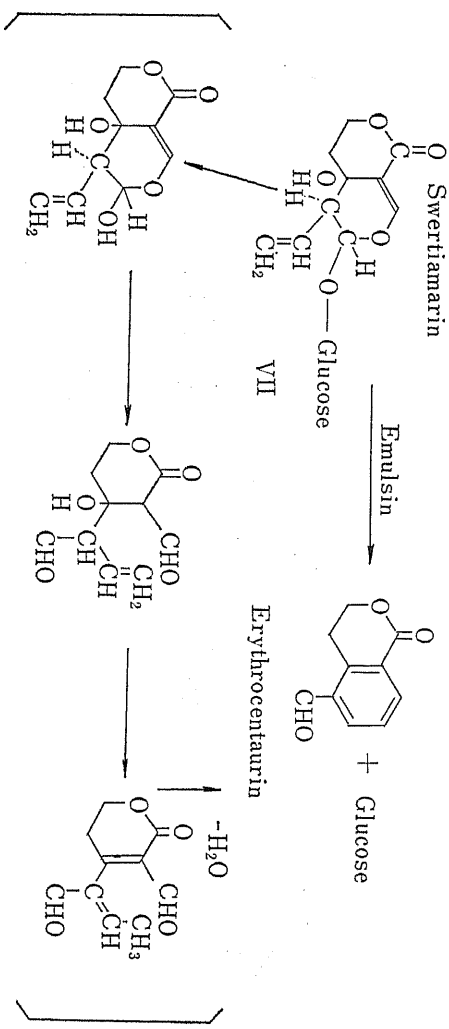
Alder-Rickert-反応によるフランβ-置換体の決定法

(II) β-フランシテルペン系苦味物質の研究

コロンボ根の Columbin ナツツカンの Limonin 黄柏⁴⁷の Obacunone 等は今世紀初頭から知られている苦味物質であるが、分子中に酸素が多く、構造が複雑であるために研究は著しく困難であったが、一九五〇年代に入って世界の多くの植物化学者によって取り上げられ、国際的な競争研究となった。久保田君は自ら案出した方法によってこれらの物質が何れも独立したフラン環を有することを確認し、主として Obacunone を対象として研究を進め一九六〇年その構造を別図VIの如く決定した。同年英の Barton 等は Limonin の構造を発表したが、両苦味物質の化学構造上の相関関係は久保田君等によって両者から夫々六段階の化学変化により同一の物質に導くことによって明らかにされた。久保田、Barton によるこの研究はその後続々発見された百余種の β-Furanoditerpene 研究の基礎となっている。

(III) セロイリドイド系苦味物質に関する研究

センブリ、リンダウ等 Gentianaceae に属する苦味植物は古来より民間薬として広く用いられているもので、多くの植物化学者の興味を惹いてきた。我が国の朝比奈、刈米両博士の研究はその代表的なものであるが、第二次大戦前までは未解決であった。久保田君は一九五一年よりセンブリの苦味成分の研究に着手し、当時 Korte 教授等によって否定されていた Swertiamarin の存在を確認し、またそのエムルジン分解によって生ずる Erythrocentaurin (別図Ⅷ) の構造を決定し且つその合成に成功した。一九五八年には Swertiamarin の全構造を明らかにし、エムルジン



によつて Erythrocentaurin を生ずる過程を圖の如く明快に説明することが出来た。Sweriamarin の右の構造式は、最初極めて異常なものと考えられたが、その後 Canonica によつて Gentiopicroin に対して類似の構造式が与えられるに及んで久保田君の Sweriamarin の構造も一般に支持されるに至つた。

久保田君はまたウンナンソクタイ (Jasminum primum) の苦味成分として Jasminin なる物質を発見し、その化学構造が別図 IX の如くセコイリドリド型であることを決定した。

またイボタの Ligustroside (別図 X) ムラサキハシロイの Syringopicroside (別図 XI) 等もこの系統の物質に属することを明らかにした。これらの研究が契機となり、世界各国でこの系統の物質の研究が活発に行われるに至り、わが国でも京大井上博士等の詳細な研究がある。現在でも既にセコイリドリド系配糖体二〇余種、イリドリド系配糖体四〇余種が知られている。

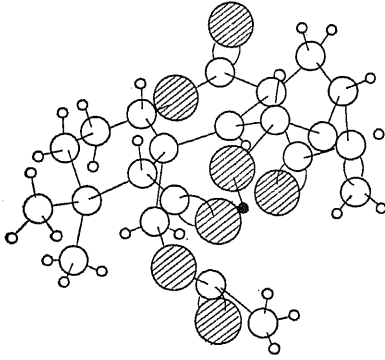
(IV) カウレノイド系苦味物質の研究

植物界に広く分布しているジテルペン的一種(一)カウレンの酸化生成物と見られるカウレノイド系苦味物質がヤマハツカ属植物中に広く存在することが久保田君等の研究によつて初めて明らかにされた。例えばヒキオコシヤクロバナヒキオコシ(延命草)はわが国において広く民間薬として用いられているが、その苦味成分は不明であつた。久保田君等は一九五六年よりその主成分 Farnesin の研究に着手し一九六四年にその構造を決定することが出来た。この研究は当初大阪市大の久保田研究室の他、京大の上尾研究室、東大の岡本研究室、金沢大の池田研究室及び静岡大の小菅研究室で各々独立に行われたが、一九六〇年より久保田君が中心となつて上記五研究グループの協同研究を行い、そ

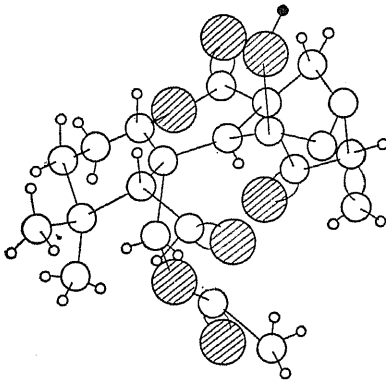
の結果他国の研究を凌いで優れた成果を挙げたものである。その後久保田君等は他のヤマハッカ属植物の苦味物質をも系統的に研究し、別図XXXVに示したように多数の苦味物質の構造を決定し何れも酸化カウレノイドに属することを明らかにしている。最近では京大の藤田教授、東大の岡本教授等の優れた研究も加えられ、カウレノイド苦味物質の化学が、植物化学の新しい一分野として国際的注目を浴びるに至った。

(V) 苦味と化学構造との関係

久保田君はカウレノイド苦味物質の研究中同じくヒキオロシの中に含まれていて、C₁₅位のOHの立体的配位のみが異っている Isodonal と Trichodonin の味を比較し、前者が強烈な苦味を有するに反し、後者は全く無味であることを見つけた。分子模型を組むと左図のように Isodonal では C₁₅OH の水素と C₅-CHO の酸素の間が約 1.0 Å と



isodonal



trichodonin

- … 苦味に関係するOH
- 水素
- 炭素
- 酸素

なり Trichodomin ではその距離が約 4.0\AA となることが認められた。

そこでそれまでに得られた天然のカウレノイド及びその誘導体五〇種について、味と立体構造との関係を調べた結果、例外なく次の法則に従うことが明らかになった。

(1) 苦味を呈するためには分子内に疎水性原子団と親水性原子団が存在すること。

(2) 親水性原子団にはプロトン供与体 AH とプロトン受容体 B があつて AH の水素と B の距離が $1.0\sim 2.0$ に近づき得ること。この関係は前頁の模型図に示される。

なお X—線による構造解析の結果もこのことを裏付けている。

(VI) その他の研究

菌核菌の一種 *Sclerotinia libertiana* の代謝産物で成長調節及び酵素生成促進作用のある Sclerin, Sclerolide 等に関する化学的研究、原生動物 *Blepharisma* の接合誘導物質及びレタスの子葉成長促進物質の構造決定と合成等、生物学的に興味深い物質の研究、その他 Ampeloptin, Alpinone, Fukugenin, Narcissin 等シマンロフラボノール環を有ったフラボノイドの研究も植物化学上重要な業績である。

以上久保田君の植物苦味物質に関する研究は、化学的に取り扱い難く従前の研究者が長年持てあましていた植物化学上の歴史的課題を精緻な方法と優れた洞察力によって解決し、非アルコール性植物苦味物質の大部分が酸化テルペノイドに属することを明らかにしたもので、それによって植物化学に新しい分野を開拓した。またその研究に関連して創案された化学構造決定法や天然有機物質の示す化学的特性の研究は、有機生物化学の進歩に多大の貢献をなし

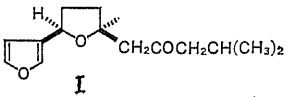
別 図

た
も
の
一
で
あ
る
。

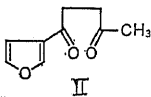
久保田尚志君が構造を決定した主要なる植物苦味物質

(1) 黒斑病甘藷およびはまじんちょうの苦味成分

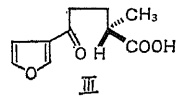
(+)-Ipomeamarone(1953)



Ipomeanine(1954)

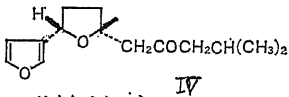


Batatic acid(1955)



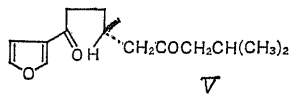
黒斑病甘藷
Ipomoea batatas infected by
Ceratostyis fimbriata

(-)-Ngaione(1954)



はまじんちょう
Myoporium bontioides A. Gray¹⁾

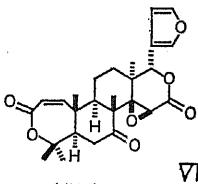
Myoporone(1958)



はまじんちょう
Myoporium bontioides A. Gray

(2) フラン環をもつ植物苦味成分

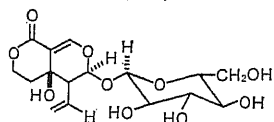
Obacunone(1960)



きはだ(黄柏)
Phellodendron amurense Rupr.

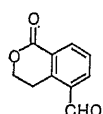
(3) セコイリドイド系植物苦味成分

Swertiamarin (1961)



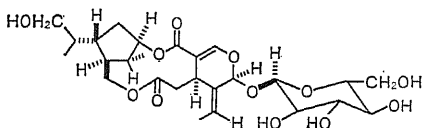
せんぷり
Swertia japonica Makino

Erythrocentaurin (1961)



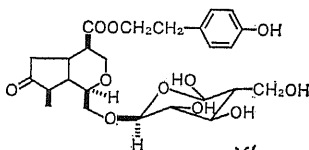
せんぷり
Swertia japonica Makino

Jasminin (1968)



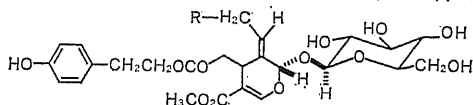
うなんそけい(ジャスミン)葉
Jasminum primulinum Hemsl.

Syringopicroside (1969)



むらさきはしどい(ライラック)葉
Syringa vulgaris L.

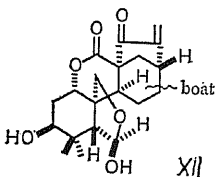
Ligustroside (R=H), 10-hydroxyligustroside (R=OH) (1972)



いばたのき
Ligustrum obtusifolium Sieb. et Zucc.

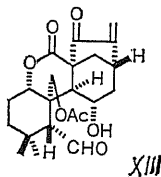
(4) カウレノイド系苦味成分

Enmein (1964)



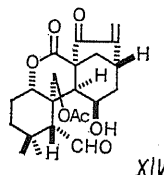
くろばなひきおこし(延命草)
Isodon trichocarpus Kudo
ひきおこし
I. japonicus Hara

Isodonal (1967)



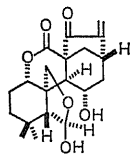
ひきおこし
I. japonicus Hara

Trichodonin (1968)



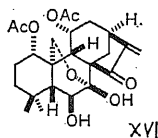
ひきおこし
I. japonicus Hara

Epinodosin(1968)



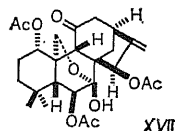
XV
ひきおこし
I. japonicus Hara

Shikokianin(1969)



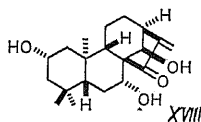
XVI
みやまひきおこし
I. shikokianus Hara

Shikokianidin(1973)



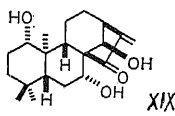
XVII
みやまひきおこし
I. shikokianus Hara

Mebadonin(1973)



XVIII
かめばひきおこし
I. kameba Okuyama

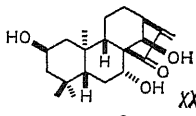
Kamebanin(1973)



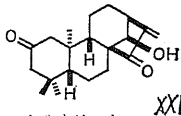
XIX
かめばひきおこし
I. kameba Okuyama

Umbrosin A(1973)

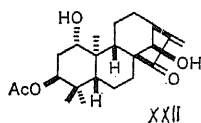
Umbrosin B(1973)



XX
いぬやまはっか
I. umbrosus Hara

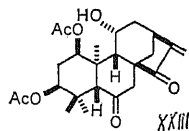


Isodomedin(1973)



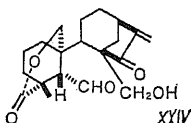
XXII
たかくまひきおこし
I. shikokianus Hara
var intermedius Murata

Inflexin(1973)



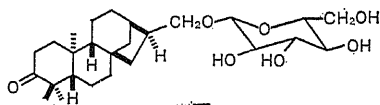
XXIII
やまはっか
I. inflexus Kudo

Effusin(1973)



XXIV
せきやのあきちようじ
I. effusus Hara

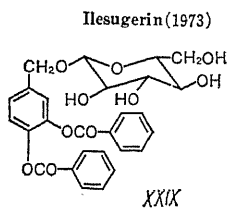
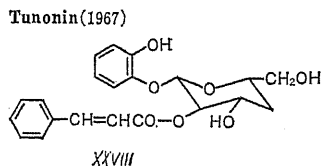
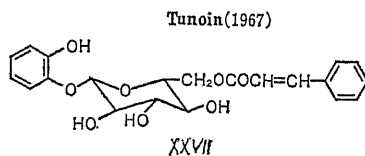
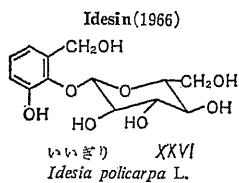
Sugeroside(1973)



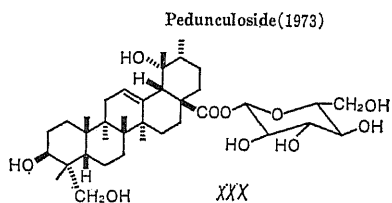
XXV
あかみのいぬつけ
Ilex sugerokii Maxim.
var brevipedunculata

くろよそご
Ilex sugerokii Maxim.
var longipedunculata

(5) フェノール性苦味配糖体



あかみのいぬつけ
Ilex sugerokii Maxim.
var *brevipedunculata*
くろそよご
I. sugerokii Maxim.
var *longipedunculata*



ななみのき
Ilex oldhami Miq.
そよご
Ilex pedunculosa Miq.
くろがねもち
Ilex rolunda Thumb.

(5) 論文

I 植物苦味成分に関する研究

1. T. Kubota, H. Yamaguchi, K. Naya and T. Matsuura: Chemical Studies on the Black Rot Disease of Sweet Potato I. J. Inst. Polytech. Osaka City Univ., **2C**, 82 (1952).
2. T. Kubota and T. Matsuura: Chemical Studies on the Black Rot Disease of Sweet Potato II, Ozonolysis of Ipomeamarone. *ibid.*, **2C**, 94 (1952).
3. T. Kubota and T. Matsuura: Chemical Studies on the Black Rot Disease of Sweet Potato III, On the Constitution of Ipomic Lactone, the Ozonolysis Product of Ipomeamarone. *ibid.*, **2C**, 103 (1952).
4. T. Kubota and T. Matsuura: Chemical Studies on the Black Rot Disease of Sweet Potato IV, On the Chemical Constitution of Ipomeanic Acid, the Ozonolysis Product of Ipomeamarone. *ibid.*, **4C**, 104 (1953).
5. T. Kubota and T. Matsuura: Chemical Studies on the Black Rot Disease of Sweet Potato V, On the Chemical Constitution of Ipomeamarone. *ibid.*, **4C**, 108 (1953).
5. T. Kubota and T. Matsuura: Chemical Studies on the Black Rot Disease of Sweet Potato VI, Synthesis of dl-*Ipomic Lactone*. *ibid.*, **4C**, 112 (1953).
7. T. Kubota and T. Matsuura: Chemical Studies on the Black Rot Disease of Sweet Potato VII, The Reaction of Ipomeamarone with Phenyl Magnesium Bromide. *ibid.*, **4C**, 248 (1953).
8. T. Kubota and N. Ichikawa: On the Constitution of Ipomeanine, a New Ketone from the Black Rotted Sweet Potato. *Chem. & Ind.*, 1954, 1427.
9. T. Kubota und K. Naya: Chemische Untersuchungen über Schwarzflecke der Batate X, Über acidischen

- Bestandteile der Schwarzfleckigen Batate und zur Struktur des Batatinsäure. *ibid.*, 5C, 35 (1956).
10. A.J. Birch, R.A. Massy Westropp, S.E. Wright, T. Kubota, T. Matsuura and M.D. Sutherland: Ipomeamarone and Ngaione. *Chem. & Ind.*, 1954, 902.
 11. T. Matsuura: Chemische Untersuchungen über Schwarzflecke der Batate XI, Synthese des Phenylanalogs von Ipomeamarone. *ibid.*, 5C, 42 (1956).
 12. T. Kubota and T. Matsuura: The Synthesis of \pm -Ipomeamarone (\pm -Ngaione). *Chem. & Ind.*, 1956, 521.
 13. T. Kubota and T. Matsuura: The Synthesis of dl-*Ipomeamarone* (dl-*Ngaione*) and its Steric Isomers. *J. Chem. Soc.*, 1958, 3667.
 14. T. Kubota and T. Matsuura: The Constitution of Myoporone, a New Furano-terpene from *Myoporum*. *Chem. & Ind.*, 1957, 491.
 15. T. Kubota and T. Matsuura: On the Constitution of Myoporone (Natural Furan Derivatives. Part 2). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 31, 491 (1958).
 16. T. Kubota, T. Matsuura and Y. Kakuno: Chemical Studies on the Black Rot Disease of Sweet Potato XVII, Abnormal Semicarbazone of Ipomeanine and of Related Compounds. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 1191 (1965).
 17. T. Matsuura: Natural Furan Derivatives. Part 1. The Synthesis of Perillaketone. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 30, 430 (1957).
 18. T. Kubota and T. Matsuura: Confirmation of the Presence of Furan Ring in Columbin. *Proc. Chem. Soc.*, 1957, 262.
 19. T. Kubota and T. Tokoroyama: The Presence of a 3-Substituted Furan Ring in Limonin and Obacunone. *Chem. & Ind.*, 1957, 1298.

20. T. Tokoroyama, T. Kamikawa and T. Kubota: Natural Furan Derivatives. Part 5. The Number of Double Bonds in Obacunone. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, (1961).
21. T. Kubota, T. Kamikawa, T. Tokoroyama and T. Matsuura: On the Chemical Constitution of Obacunone. *Tetrahedron Letters*, **1960**, 1.
22. T. Kamikawa and T. Kubota: Natural Furan Derivatives. Part 7. The Presence of a Seven-membered Unsaturated Lactone in Obacunone. *Tetrahedron*, **12**, 262 (1961).
23. T. Matsuura, T. Kamikawa and T. Kubota: Natural Furan Derivatives. Part 8. Relationship between the Furan Ring and Seven-membered Lactone Rings in Obacunone. *Tetrahedron*, **12**, 296 (1961).
24. T. Kubota, T. Matsuura, T. Tokoroyama, T. Kamikawa and T. Matsumoto: Establishment of the Correlation of Obacunone and Limonin. *Tetrahedron Letters*, **1961**, 325.
25. T. Matsuura, K. Naya, N. Ichikawa and T. Kubota: Ultraviolet Spectra of β -Furyl Ketone and its Derivatives. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1695 (1962).
26. Y. Fukuyama, T. Tokoroyama and T. Kubota: Total Synthesis of Fraxinellone. *Tetrahedron Letters*, **1972**, 3401 (1972).
27. K. Matsuo, T. Tokoroyama and T. Kubota: Diels-Alder Reaction of Substituted Maleic Anhydride, an Approach to the Syntheses of Clerodane Diterpenes. *Chem. Letters*, 397 (1973).
28. T. Kubota and Y. Tomita: Swertiamarin. *Chem. & Ind.*, **1958**, 229.
29. T. Kubota and Y. Tomita: Structure of Erythrocentaurin. *Chem. & Ind.*, **1958**, 230.
30. T. Kubota and Y. Tomita: The Structure of Swertiamarin. *Tetrahedron Letters*, **1961**, 176.
31. T. Kubota, Y. Tomita and K. Suzuki: Synthesis of Erythrocentaurin Semicarbazone. *Tetrahedron Letters*, **1961**, 223.

32. T. Kubota and Y. Tomita: Derivation of Gentianin from Swertiamarin. *Tetrahedron Letters*, **1961**, 453.
33. T. Kubota and Y. Tomita: Transformation of Swertiamarin to Gentiopicrocin. The Structure of Gentiopicrocin. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 1345 (1961).
34. T. Kubota and T. Kamikawa: Derivation of Gentianin from Gentiopicrocin. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1046 (1962).
35. 久保田尚志, 市川信孝, 神川忠雄: ヲンチンチケイの苦味成分の単離とその性質, 日化, **89**, 62 (1968).
36. T. Kamikawa, K. Inoue, T. Kubota and M.C. Woods: The Bitter Principle of *Jasminum Primulinum*. Part 2. Structure and Reaction of Jasminin. *Tetrahedron*, **26**, 4561 (1970).
37. Y. Asaka, T. Kamikawa, T. Tokoroyama and T. Kubota: The Structure and Absolute Configuration of Syringopicroside, a New Glucoside from *Syringa vulgaris* L. *Tetrahedron*, **26**, 2365 (1970).
38. Y. Asaka, T. Kamikawa, T. Kubota and H. Sakamoto: Structure of Seco-iridoids from *Ligustrum obtusifolium* Sieb. et Zucc. *Chem. Letters*, **1972**, 141.
39. Y. Asaka, T. Kamikawa and T. Kubota: Total Synthesis of (-)-4-Hydroxy-2-hydroxyethyl-3, α -dimethyl-cyclopentaneethanol, the Iridane Part of Jasminin. *Tetrahedron Letters*, **1972**, 1597.
40. T. Kubota, T. Matsuura, T. Tsutsui and K. Naya: Chemical Constitution of Enmein, a Bitter Principle from *Isodon trichocarpus* Kudo. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 1737 (1961).
41. T. Kubota, T. Matsuura, T. Tsutsui, S. Ueo, M. Takahashi, H. Irie, A. Numata, T. Okamoto, M. Natsune, Y. Kawazoe, K. Sudo, T. Ikeda, M. Tomoeda and S. Kanatomo: The Constitution and Stereochemistry of Enmein. *Tetrahedron Letters*, **1964**, 1243.
42. T. Kubota, T. Matsuura, T. Tsutsui, S. Ueo, H. Irie, A. Numata and T. Suzuki: Constitution and Stereochemistry of Enmein, a Diterpene from *Isodon trichocarpus* Kudo. *Tetrahedron*, **22**, 1659 (1966).

43. T. Kubota and I. Kubo: A New Bitter Principle of *Isodon japonicus* Hara. *Tetrahedron Letters*, 1967, 3781.
44. T. Kubota and I. Kubo: The Structure of Trichodomin and Epinodosin. *Chem. Comm.*, 1968, 763.
45. T. Kubota and I. Kubo: Two Bitter Principles of *Isodon shikokianus* Kudo. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 1778 (1969).
46. 磯部孝彦, 神川忠雄, 久保田尚志: 二三のヤマハツカ属植物の苦味成分, 日化, 1972, 2144.
47. T. Isobe, T. Kamikawa, I. Kubo and T. Kubota: The Structure of Shikokianidin, a New Minor Component of *Isodon shikokianus* Hara. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46, 583 (1973).
48. T. Isobe, T. Kamikawa, T. Kubota, K. Hirotsu and A. Shimada: Mebadonin, a New Entkauren Diterpenoid from *Isodon Kameba* Okuyama. *Chem. Letters*, 1973, 255.
49. 久保田尚志, 津野敬子: イイギリの苦味成分 (第1報) 葉に含まれる新配糖体イデジンの構造, 植物学会誌 (東京), 79, 770 (1966).
50. 津野敬子, 久保田尚志: クストイダ科植物の苦味配糖体 (第2報), イデジニン, ツノイソ, ツノニソの構造, 日化, 第20年会講演集III, 606 (1967).
51. K. Matsuo, T. Tokoroyama and T. Kubota: Bitter Constituents of *Forsythia viridissima*. *Phytochem.*, 11, 1522 (1972).
52. 長谷綱男, 石津美智子, 萩井英彦, 越智雅光, 市川信孝, 久保田尚志: ナチミノキ, ソヨゴ, クロガネモチの苦味成分 (モチノキ科植物の苦味成分第1報) 日化, 778 (1973).
53. 市川信孝, 越智雅光, 久保田尚志: アカミノイヌツゲおよびクロソビの苦味成分 (モチノキ科植物の苦味成分第2報), 日化, 785 (1973).
54. T. Kubota and I. Kubo: Bitterness and Chemical Structure. *Nature*, 223, 97 (1972). (外51篇)

II 生物活性天然有機化合物に関する研究

1. T. Kubota, T. Tokoroyama, T. Kamikawa and Y. Satomura: The Structure of Sclerin and Sclerolide, *Metabolites of Sclerotinia libertiana*. *Tetrahedron Letters*, **1966**, 5205.
2. T. Tokoroyama, T. Kamikawa and T. Kubota: The Structure of Sclerin, a Metabolite of *Sclerotinia libertiana*. *Tetrahedron*, **24**, 2345 (1967).
3. T. Kubota, T. Tokoroyama, T. Nishikawa and S. Maeda: The Synthesis of Sclerin and Sclerolide, Metabolites of *Sclerotinia libertiana*. *Tetrahedron Letters*, **1967**, 745.
4. T. Tokoroyama, S. Maeda, T. Nishikawa and T. Kubota: The Synthesis of Sclerin. *Tetrahedron*, **25**, 1047 (1968).
5. T. Tokoroyama and T. Kubota: The Structure and Synthesis of Sclerolide. *Tetrahedron*, **26**, 1085 (1969).
6. T. Kubota, T. Tokoroyama, S. Oi and Y. Satomura: Biosynthesis of Sclerin. *Tetrahedron Letters*, **1969**, 631.
7. T. Tokoroyama and T. Kubota: The Biosynthesis of Sclerin. *J. Chem. Soc., C*, **1971**, 2703.
8. T. Kamikawa, M. Nakatani and T. Kubota: Reaction of 2,6-Dimethyl-4-methoxybenzaldehyde with Magnesium Iodide and Some Properties of the Reaction Products. *Tetrahedron*, **24**, 2091 (1968).
9. Y. Arai, T. Kamikawa and T. Kubota: A Convenient Synthesis of Lunularic Acid. *Tetrahedron Letters*, **1972**, 1615.
10. T. Kubota, T. Tokoroyama, Y. Tsukuda, H. Koyama and A. Miyake: Isolation and Structure Determination of Blepharismine, the Conjugate Initiating Gammone in the Ciliate *Blepharisma*. *Science*, **179**, 400 (1973).
11. T. Tokoroyama, S. Horii and T. Kubota: Synthesis of Blepharismone (=Blepharismine), a Conjugation

initiating Gannone from Blepharisma intermedium. Proc. Japan Academy, 49, 461 (1973). (外36篇)

田 トホ繁ハヤシと野村良太郎

1. S. Fujise and T. Kubota: Über optisch-aktive Flavانونe (Untersuchung über die Bestandteile von *Matteucia orientalis*). Ber., 67, 1905 (1934).
2. 久保田尚志: 白茶の成分に関する研究 (第1報), 白茶より得られる二種の結晶成分について, 日化, 59, 1053 (1938).
3. 久保田尚志: 同上 (第2報), γ -ムペロブチンの構造について, 日化, 59, 1153 (1938).
4. 久保田尚志: 同上 (第3報), エピ γ -ムペロブチンについて, 日化, 59, 1160 (1938).
5. 久保田尚志: 同上 (第4報), γ -ムペロブチンの脱水素について, 日化, 60, 604 (1939).
6. 久保田尚志: 同上 (第5報), ベンタマチル γ -ムペロブチンのアルカリによる分解, 日化, 60, 607 (1939).
7. 久保田尚志, 市川信孝: 同上 (第6報), γ -ムペロブチンの合成, 日化, 72, 322 (1951).
8. M. Kotake, T. Kubota and N. Ichikawa: Constituents of the Leaves of *Hakuchua*. Part 6. The Synthesis of *Amperoptin*. J. Inst. Polytech. Osaka City Univ., 16, 47 (1950).
9. T. Kubota: Studies on 3-Hydroxyflavanone. Part 1. On the Isomerization of 3-Hydroxyflavanone. J. Inst. Polytech. Osaka City Univ., 46, 253 (1953).
10. 久保田尚志, 新井市男: フラボノール類に関する研究 (第2報), フラグチンの構造について, 日化, 76, 1069 (1955).
11. T. Kubota, N. Naya and N. Ichikawa: Untersuchungen über Flavanone. Part 3. Über 2-Oxy-2-(3,4,5-trimethoxybenzyl)-4,6-dimethoxycumaranone (5,7,3,4,5-Pentamethyl-epi-ampeloptin). J. Inst. Polytech. Osaka City Univ., 56, 30 (1956).
12. 久保田尚志, 納谷洋子, 市川信孝: 同上 (第3報), 2-オキソ-2-(3',4',5'-トリメトキシベンジル)-4,6-ジメ

- オキシクマラノン (5,7,3',4',5'-ペンタメチルテトラオキサノン) の反応について, 日化, 77, 648 (1956).
13. M. Konoshima, Y. Ikeshiro, A. Nishinaga, T. Matsuura and T. Kubota and H. Sakamoto: The Constitution of Flavonoids from *Garcinia spicata* Hook. *Tetrahedron Letters*, 1969, 121.
 14. 坂本春成: フラボノールの代謝に関する研究 (フラボノールに関する研究, 第4報), (I) 微生物によるテトラオキサンの代謝生成物について, ビタミン, 18, 691 (1959).
 15. 坂本春成: フラボノールの代謝に関する研究 (フラボノールに関する研究, 第5報(II) *Penicillium brevicompactum* によるルチンおよびケルセチンの代謝産物について, ビタミン, 19, 155 (1960).
 16. T. Kubota, N. Ichikawa, K. Matsuura and K. Shibata: The Structure of Flavanonol-red. *Tetrahedron Letters*, 1966, 4671. (外35篇)

ニ ン の 理 論 概 説

1. 久保田尚志: イソブール類のトリフェニルメチル誘導体 (第1報), 数種のイソブール・グリニアル化合物に対するトリフェニルクロルメタンの反応について, 日化, 59, 399 (1938).
2. 久保田尚志: 同上 (第2報), イソブール・チトリウムの反応について, 日化, 59, 407 (1938).
3. 久保田尚志: 同上 (第3報), 3-トリフェニルメチルイソブールについて, 日化, 59, 409 (1938).
4. 久保田尚志: 毒素の化学的研究 (第8報), ガマブタンタリソンの構造, 日化, 59, 255 (1938).
5. 小竹無二雄, 久保田尚志, 萩谷彬: マブタンジンの構造に関する研究 (予報), 日化, 62, 422 (1941).
6. T. Kubota and T. Matsuura: A Note on the *p*-Halogenophenacyl Formates. *J. Inst. Polytech. Osaka City Univ.*, 16, 49 (1950).
7. T. Kubota and I. Ogura: 4,7-Dimethylazulene from Longifolene. *Chem. & Ind.*, 1958, 951.
8. S. Akiyoshi, E. Erdman and T. Kubota: Chemistry of the Natural Order Cupressales-26. The Identity of Junipene, *Kurumatsunene* and *Longifolene* and of *Juniperol*, *Kurumatsunol*, *Macrocarpol* and *Longiborneol*.

- Tetrahedron, 9, 237 (1960).
9. H. Erdtman and T. Kubota: The Chemistry of Natural Order Cupressales-37. Monoterpene from the Bark of *Juniperus communis* L. *Acta Chem. Scand.*, 15, 1003 (1961).
10. V.P. Arya, C. Enzell, H. Erdtman and T. Kubota: Communic Acid, a New Diterpene Acid from *Juniperus communis* L. *Acta Chem. Scand.*, 15, 225 (1961).
11. V.P. Arya, H. Erdtman and T. Kubota: Chemistry of the Natural Order Cupressales-41. The Structure and Stereochemistry of Communic Acid. *Tetrahedron*, 16, 255 (1961).

㊦ 雑語

1. [綜報] T. Kubota: Volatile Constituents of Black-rotted Sweet Potato and Related Substances. *Tetrahedron*, 4, 68 (1958).
2. [綜報] 久保田尚志: 甘藷黒斑病に関する化学的研究, 化学と工業, 10, 343 (1957).
3. [綜報] Lower Furanoterpenes. T. Kubota in 'Cyclopentanoid Terpene Derivatives' ed. W. I. Taylor and A.R. Battersby, p. 279-356, Marcel Dekker, New York (1969).
4. 久保田尚志: 黒斑病サツマイモの精油成分および関連化合物, 実験化学講座, 22, p. 55 日本化学会 (1958).
5. [綜報] 久保田尚志, 野老山喬, 神川忠雄, 西川隆也, 中谷宗弘, 前田四郎, 安藤和夫: スクレリンとその周辺に関する研究, 日化, 92, 1053 (1971).
6. 久保田尚志, 佐藤昌康編: 苦味と化学構造, 味覚, 嗅覚の科学, p. 377, 朝倉書店 (1972).
7. 久保田尚志: 甘味と化学構造, バイオテカ, 3, 629 (1972). (外18篇)

㊧ 脚註

1. P. Sykes 著, 有機反応機構 上, 下, 久保田尚志訳, 東京化学同人 (第1版, 1964; 第3版, 1971)

2. 久保田尚志：官能基 (OH, CO, COOH) の定性的確認法, 実験化学講座, 18, p. 267. 日本化学会 (1959).
3. 久保田尚志, 神川忠雄, 西長明, 大須賀昭夫：有機化合物の定性確認法 (上), 実験化学講座, 続 5, p. 1, 日本化学会 (1965).
4. 久保田尚志, 市川信孝, 野老山喬, 納谷恵三, 松浦輝男, 富田裕：有機化合物の定性確認法 (中), 実験化学講座, 続 5, p. 549, 日本化学会 (1966).