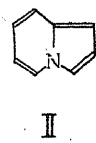
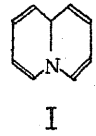


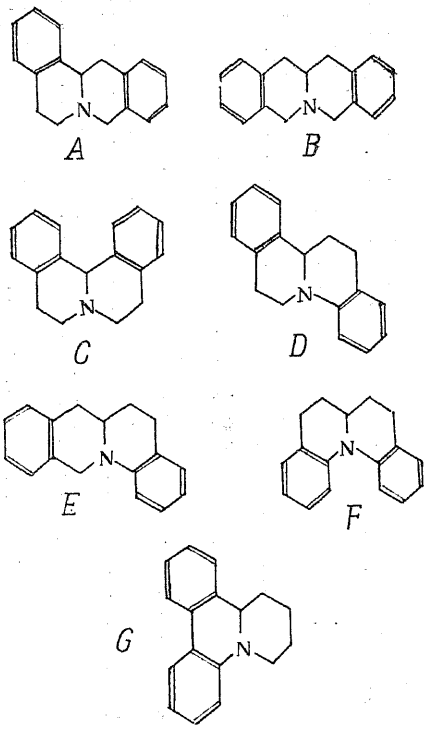
藥學博士菅澤重彦の「Dibenzo-chinolin 並に indolizin 類

の合成研究」に對する授賞審査要旨

Chinolin (I) 及 Indolizin (II) に二個宛のベンツォール核が融合せる題記化合物には、理論上各々七種の基本骨格がある。

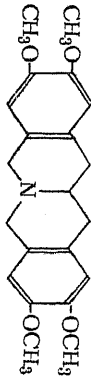


即ち Dibenzo-chinolin の場合には、次の七種 (A—G) で表現せられる。



著者が昭和十二年本院の研究費補助を受けて、本系化合物の合成を始めた當時は、此等骨格を有する化合物の知られて居たものは、天産品ではAの骨格を持つベルベリン屬化合物のみであつて、その人工合成法も確立して居たが、他の六種に就ては、天産品中には固より、人工合成的にも全く知られず、或は極めて不正確な記載があつたに過ぎない有様であつた。そこで著者は、此の未開拓の分野を、先づ合成的方面から開き、合成品に就きて、其等がどんな性状を示すかを究める目的で研究を始めた。

(1)(B)骨格をもつ化合物は、曩に Perkin Soc. 1926, p. 82 が極少量を合成し、その核にバラベリンなる名稱を與へたものであるが、得た量が分析にも充分でなかつた爲、その性質に對する記載もない状態であつた。然るに、著者は全く別の方法で、下式に示すテトラメトキシ誘導體を合成し得、その合成経路も簡明で、得量も從て相當よす。



Proc. XV (昭和 14 年), p. 223.

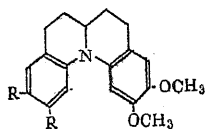
(2)(C)骨格をもつ化合物の一例として、著者の合成したものは、そのテトラメトキシ及びデメトキシメチレンデオキシ誘導體であつて、その構造は次式で示される。

本型化合物も亦、Perkin Soc. 1925, 1709 がオキシベルベリン合成の際、副産物として極少量に生成したと

記載して居るが、其物の分析、その他性質等に關しては何等の記載もない。

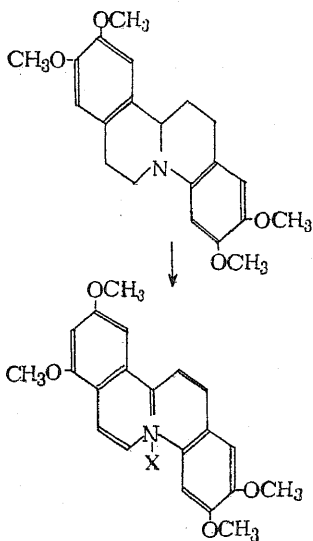
Proc. XV (昭和 14 年), p. 52.

$R = OCH_3$  又は  $R-R-O-CH_2-O-$ .



(3) (D) 骨格を有する化合物に就いては、從來全く記載がなかつた。即ち水素加ヒノリン及びビソヒノリン環の融合に依る Dibenzo-chinolinizine の文獻上最初の一例であり、著者は之を二種の異方法で合成し、兩法による成績體がすべての點で全く一致する事を確めた。

合成品は次の構造を有する。

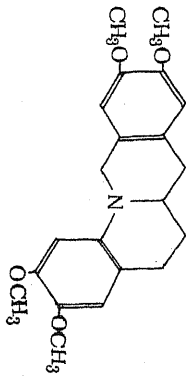


Soc. 1933, p. 1583.

Proc. XIV (昭和 13 年), p. 214.

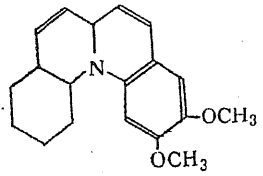
本型化合物の特性は、空中にて容易に脱水素化せられ、上式下邊に示す第四級ヒノリチニウム型化合物に移行することである。

(4) 著者が合成した(E)型化合物は次式に示すものであり、此も亦従來文獻に全く記載ないものである。(D)骨格を有する上例化合物では、鹽類の方が遊離鹽基よりも安定であるが、(E)骨格を持つ本化合物は、逆に遊離鹽基の方がむしろ安定であることは、興味のあることである。



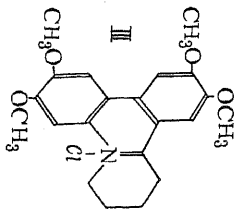
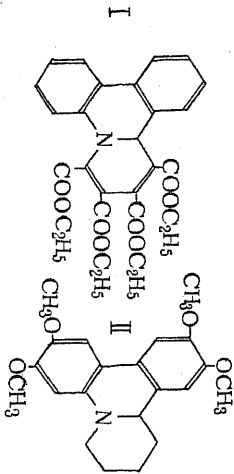
Proc. XVI (昭和 15 年), p. 473.

(5) (F)骨格を有する化合物は、前に述べた理由で終にその合成に成功し得なかつたが、一方のベンツォール核が、完全水素加せられたものの誘導體として、之を捕捉する事が出来た。少量ながら結晶性で得られたヨードメチラート及びメトピクラートの分析數から、著者は次式を提出する。尙ほ鹽基自身は不安定であつて、その脱水素に依てF核に導かんとしたが、樹脂様物質のみを生じ、その目的を達し得なかつた。



Proc. XVIII (昭和 17 年), p. 658.

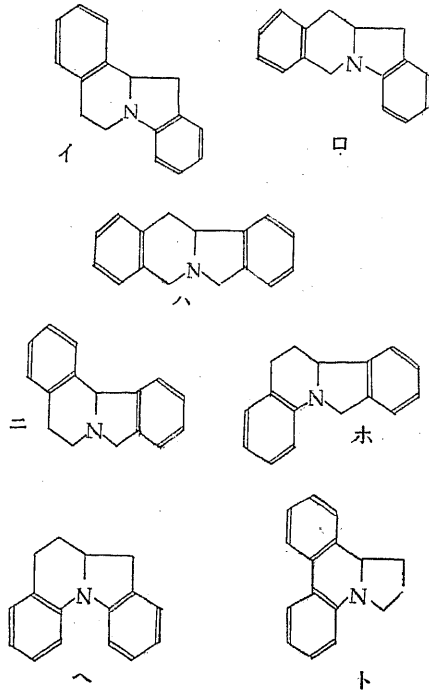
(6) 骨格は、フェナントリジン環とペリジン環の融合で成つて居る點で、上記五種のものとは全く違ふ。本型化合物として Diels u. Thiele [J. pr. Chem. (2), 156 (1940), p. 195] がフェナントリジンとアセチレンデカルボン酸エステルとから、次式(I)に示すテトラカルボン酸エステルを合成して居る。著者は、全く別の方法で、(II)に示すテトラメトキシ誘導體を合成した。本化合物は、其を鹽酸鹽に誘導せうとすると、直ちに脱水素化せら



Proc. XVIII (昭和 17 年), p. 287.

れ、第四級クロリド III を生ずる事は、興味ある性質である。

Dibenzo-indolizin にも、次式に示す様に、理論上七種の基本骨格がある。此等骨格を持つものは、天然鹽基には未だ発見せられて居ないが、著者は、此等の中(ニ)及(へ)を除く他の骨格を有する化合物を合成した。



此等を構成環の種類から分けると、次の様になる。

イソヒノリン環とインドール環

(イ)及び(ロ)

イソヒノリン環とイソインドール環

(ハ)及び(ニ)

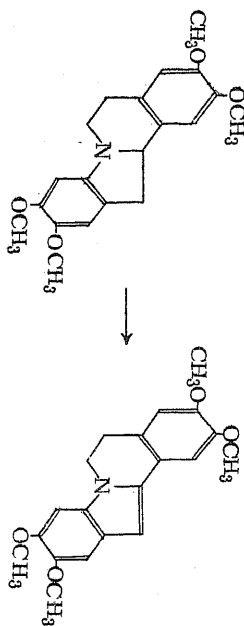
ヒノリン環とイソインドール環

ヒノリン環とインドール環

フェナントリデン環とピロール環

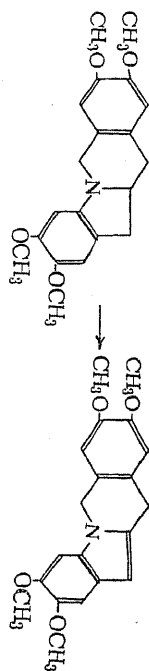
(ト) (ヘ) (ホ)

(1)イ 骨格を有する化合物として、著者の合成したものは次式のものである。本品は白金の如き接觸劑の存在では、容易に脱水素せられて、真正インドール誘導體に移行する事は、興味ある性質である。



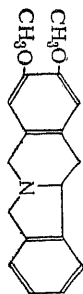
Soc. 1932, p. 789.

(2)ロ 骨格を有する化合物の一例として、著者は次式に示すものを、(イ)と同様の方法で合成した。本品も矢張り、空中で酸化を受け易く、白金黒に遇ふと速かに真正インドール誘導體に移行する。



Proc. XVII (昭和 16 年), p. 102.

(3) (ハ) 骨格を持つものの一例として、著者の合成したものは次の通りである。其構成環の一をなして居るインドールは、それ自身空中で容易に變化する不安定な物質であるが、それがイソヒノリンと融合して成つて居る本品も、亦不安定な化合物である。尙ほ此事は、イソヒノリン環二個の縮合より成つて居る Dibenzo-chinolinizin 誘導體が安定な事と異なる點である。

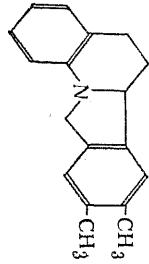


Proc. XVIII (昭和 17 年), p. 565.

(4) (ホ) 骨格を有するものの一として、著者の合成したものは、次式に示すものである。

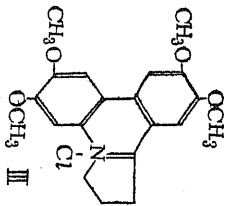
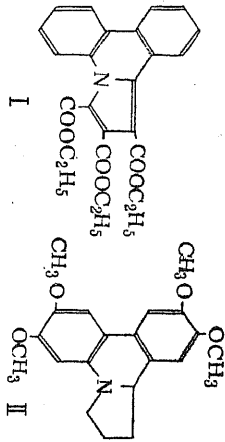
本品の特性は、極めて弱い鹽基性を有する事であり、濃厚な無機酸には鹽類を作つてとけるが、之を水で稀釋すると、直ちに遊離鹽基を沈澱する。本鹽基も亦酸化を受け易く、溶劑から再結晶を行へば、融點が急昇し、そのデヒドロ誘導體が混じて来る。





Proc. XVII (昭和 16 年), p. 418.

(5) (ト) 骨格を有する化合物の例として、上掲 Diels u. Thiele [J. pr. Chem. (2), 156 (1940), p. 159] が「ナントリジン」にアセチレンデカルボン酸エステルを作用させて、途中中間成績體を経て化合物(I)を得た事を記載して居る。著者の合成したものは、(II)式に示すもので、其の興味ある性質は、遊離鹽基そのものは捕捉出来るが、その鹽酸鹽を作らうとすると、直ちに脱水素化せられた第四級インドリチニウム鹽(III)を生ずることである。



Proc. XVIII (昭和 17 年), p. 291.

Dibenzo-indolizin 誘導體としては、(ニ)及び(ハ)骨格を有する化合物の合成は尙ほ未了であるが、以上合成したのから類推して一般に Dibenzo-chinolizin に比較して、Dibenzo-indolizin 類の方が不安定である様に見える。

はれる。

上述の通り著者の計畫した兩種化合物の合成法は大體確立したものと云へる。今後その充分量を製造し、生理作用を検することにより、化學療法の一面に基礎を興へんとするものである。