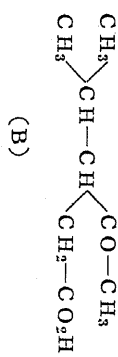
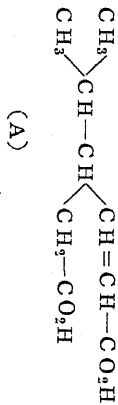


理学博士野副鉄男君の「ヒノキチオール及びその關聯化合物に關する研究」に対する授賞審査要旨

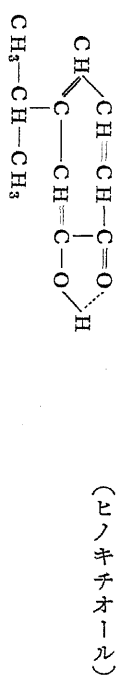
野副鉄男君はかつて台北帝国大学在任中台灣檜 *Chamaecyparis taiwanensis* の心材に含まれる防腐力強き精油成分の研究に着手し沸点 $140-141^{\circ}$ (10 mm)、融点 $51-52^{\circ}$ の物質 $C_{10}H_{12}O_2$ をヒノキチオールと名付け、かつて平尾博士がヒノキチンと命名した赤色物質はヒノキチオールの鉄錯塩 $C_{10}H_{12}O_2 \cdot Fe$ であることを確認し、日本青森産のアヌナロ *Thujaopsis dolabrata* 中にもヒノキチオールの存在を証明した。

ヒノキチオールは鉄のみならず Cr, Co, Mn, Cd, Zn, Mg 等と錯塩を作り空気中で変化せず、酸・アルカリに対して極めて安定であり、ハロゲン及びニトロ基の置換体を作り、芳香体の性質を發揮するが、酸化には極めて薄弱で、炭酸・蔞酸・アセトン等小分子の化合物に分裂する点は不飽和脂肪体の特質を現わし、古典的有機化学常識の範圍を逸脱した物質である。

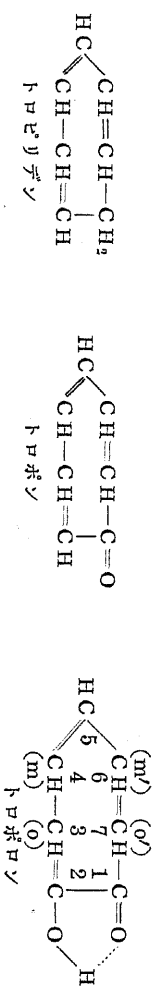
野副君はヒノキチオール分子の錯塩形成能の大なることから推論して一九三六年にヒノキチオールは5員環の炭素核を有し酸素は互に一—三の位置に在ることを予想したが、その後の研究に従いヒノキチオールは適当な条件下で過酸化水素で酸化し不飽和二塩基性酸 $C_9H_{11}O_4(A)$ と飽和テント酸 $C_8H_{11}O_3(B)$ とを得



且つその他の研究結果から炭素環は7員環で酸素は1—2位のエノロン $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}=\text{O} \\ \text{C}-\text{OH} \end{array} \right.$ を形成することを知り、結局ヒノキチオールに左の構造式を与えることになった。



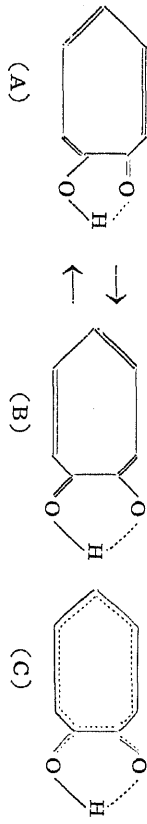
この母核はチクロロヘプタトリエン即トロポリジン Tropolinden でありデユワの示唆によつてそのエノロン体をトロポロンと呼ぶことになり、尚その母体のモノケトン系をトロポロンと呼ぶことになった。



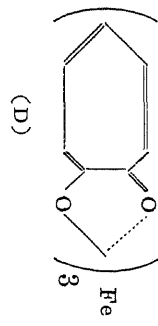
これの母核の炭素の位置は小数字又は、m、p、で示され従つてヒノキチオールは4(又はm)イソプロピール・トロポロンと呼ばれる。

一方に野副君はトロポロン系の化合物を物理化学者に提供して双極分能率、受磁率、赤外吸収線、X線廻折、電子廻

折、電離恒数等の測定に協力を依頼しトロポロン核は電子の絶えざる移動により共鳴現象を起すと共に相当の極性を有すること、塩基性及酸性を発現しうべきこと及びトロポロン核の平面的なること等々の事実より野副君はトロポロン核の比較的安定な芳香体性はベンゾールの場合の如く左図A、B、の共鳴現象の結果Cの如きものとして説明され、



又鉄錯塩の構造式はDを以て示すべきものとした。



以上は野副君の研究で明らかにされたヒノキチオール系化合物の構造の概観であるが、一九四八年野副君及びその門下生の帰国と共に多年蓄積した研究成績を整理追補し今日迄に発表されたものは次の通りである。

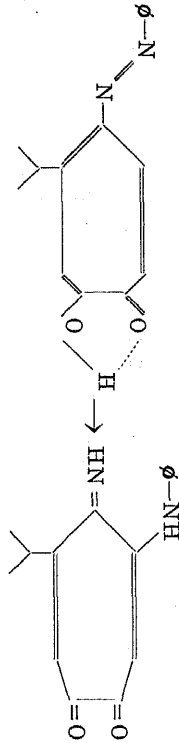
(一) トロポロン類の合成

野副君は初めシクロヘプタノンに二酸化セレンで酸化しシクロヘプタジオンとなしその臭素化合物を加熱脱臭化水素によつて作つたが後にシクロヘプタノンを直接に臭素化して脱臭化水素を行い好結果を得ている。この方法をシク

ロヘプタノシの位置の定まつたアルキル誘導体に施行してヒノキチオール(II) m イソプロピールトロポロン II β チュヤプリシン)、o・イソプロピールトロポロン(II α チュヤプリシン)、p・イソプロピールトロポロン(γ チュヤプリシン) 又 m・メチル・トロポロン、m・エチル及び m 第三ブチールトロポロン等を合成した。

(二) 置換 反応

ハロゲン、ニトロ、ニトロゾの置換体は比較的容易に得られるがトロポロン誘導体自身が硫酸に対して非常に安定である為に直接に作用させることができない。野副君はトロポロンとアミドスルホン酸とを一五〇—一六〇度に五時間加熱して始めてトロポロンのスルホン酸を得た。芳香アミンのジアゾ塩をトロポロン系化合物に作用させると p 位が空位るときこれに入る、ヒノキチオールの場合に如上の方法で得られたアゾ色素は酒精塩酸で加温するとアルリールアミノ基が m' 位に転化してヒノプルプリンとなる。



この転位は m 位に已存するイソプロピール基の立体的影響で、メチル、エチル、第三ブチル等の m 誘導体ではこの転位は起らない。

トロポロン又はヒノキチオールはフォルマリン塩酸でカルビノール基を o 位に置換する。

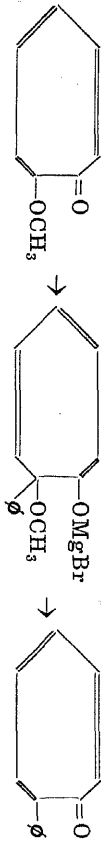
(三) 芳香体転化

デニトロヒノキチオールは再結晶を行う際にペンゼール転位を起して安息香酸誘導体となり、 $\text{O}\cdot\text{アミノ}$ 体はザンドマイヤー反応に附する際若干のサリチル酸誘導体を生ずる。この性質を巧に利用することで野副君はトロポロン誘導体の置換基の位置を決定した。

(四) トロポロンアルキルエーテル

トロポロンにジアゾメタンを作用させて得らるるトロポロンメチルエーテルは液体アンモニアで処理するとアルキルオキシとアミド基と交換しアミノトロポロンとなる。これは有機酸エステルがアンモニアで酸アミドを作る反応に比敵する。

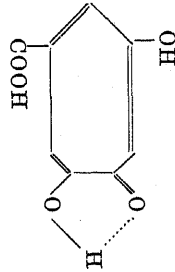
又トロポロンメチルエーテルはフェニルマグネシウムブロミドと作用してフェニルトロポロンとなる。



以上は最近迄野副君の手で遂行された研究の概略でトロポロンの化学的性質を重要な点はすべて解決したものである。

野副君の仕事は戦争の為発表が困難であると同時に発表したものが海外の学者に行渡らぬ憾みがあつた。野副君が一九四八年台湾から帰国するやスエーデンのエルトマンとの連絡がついて彼が *Thuja plicata* Donn 中の防衛成分

ツヤプリチン α 及 β (何れも $C_{15}H_{12}O_2$)の内 β がヒノキチオールと同一物ならんと考えつつあること、又スエーデン産のヒバ材からはイソメール体アツヤプリチンを分離したことを知り、野副君は悉くこれを合成し β ツヤプリチンがヒノキチオールと一致することを確証した。英国にては一九四五年にデューワーが *Penicillium stipitatum* Thom. の代謝産物中から分離したスチピタチック酸に左の構造を与え、



スチピタチック酸

又バールトラップはピロガロールの変化で生ずるプルプロガリン $C_{15}H_{12}O_5$ も亦トロポロン誘導体であることを唱えハワース等によつて合成された。尚彼の染色体分裂の作用あるコルヒチンがその分子構造中にトロポロン様分子結合を考えらるる事実と關聯してヒノキチオール又はその誘導体が防腐作用あるに鑑み薬用としてのトロポロン類の使用も已に発足しつつある。

今やトロポロン類は各国化学者の注目的となり、特に英・米・スエーデン等で盛であるが、野副君は戦時戦後の悪条件を克服して奮励努力よく海外の研究者の間に伍して之をリードしつつあるは我国有機化学界に於ける一大壯観である。