

Luciferin

ウミボタル (*Cypridina hilgendorffii* G. W. Müller)

理学博士平田義正君の「微量天然有機物質の研究」に対する
授賞審査要旨

平田義正君は天然の有機物質の中で古くからその存在が注目されながら、微量で且つ不安定な物質であるため、その化学的研究が著しく遅れていた種々の微量有機物質を目標として丹念にこれを分離精製し次ぎ次ぎにその化学的性質並びに化学構造を解明して天然有機物質の化学に多大の貢献をなしたものである。例えば先年、日・米間の競争的研究となつたフグ毒の研究もその一つであるが、特に国際的に高く評価されたものはウミボタルの発光物質の研究である。ウミボタルシフェリンの研究は一九一六年米の N. Harvey が手を染めて以来多くの研究者によって度々取り上げられたが何れも成功しなかつた。平田君は注意深い精製によって一九五七年遂にこれを純粋な結晶として分離することに成功し次いで微量物質を取り扱うに際しての種々の困難を克服してその化学構造を上如く決定し且つ合成によってそれを証明した。

その後生物発光の研究は当時の平田君の共同研究者後藤俊夫博士に委ねられ更に大きく発展している。

一九六〇年以後の平田君の研究は主として植物の微量有毒成分に向けられているが、その研究範囲は極めて広くトウダイグサ科、ニシキギ科、バラ科、ラン科及びキョウチクトウ科に属する三〇余種の植物から多数アルカロイド及びテルペン系化合物を発見しそれらの化学的性質並びに化学構造を明らかにし、植物化学並びに微量天然有機物質の構造研究に多大の寄与をなした。

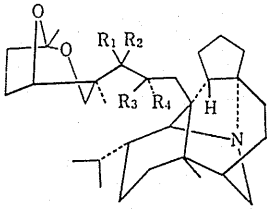
一、トウダイグサ科植物の有毒物質に関する研究

トウダイグサ科 (Euphorbiaceae) の植物には有毒のものが多く例えばユズリハ、ハナキリン、イワタイゲキ等である。ユズリハは古来駆虫作用ある有毒物質を含むとされていたがその分離精製が困難なために化学的研究は著しく遅れていた。平田君のユズリハ属 (*Daphniphyllum*) 植物のアルカロイドに関する研究は同じくトウダイグサ科に属するイワタイゲキ及び漢薬甘遂 (カンズイ) の有毒テルペンに関する研究と共に平田君の数多い天然有機物質研究の中でも重要な業績となっている。

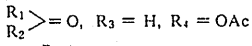
一(一)、ユズリハ属アルカロイドの研究

平田君は三種のユズリハ属植物ユズリハ、ヒメユズリハ及びエゾユズリハから抽出した多種類の成分から成る混合アルカロイドを徹底的に分離精製して三〇種に上る新型アルカロイドを発見し、それらの構造を解明した結果次頁に示す六種のアルカロイド即ち *Daphniphylline*, *Secodaphniphylline*, *Daphniactone A* 及び *-B*, *Yuzurimine*, 及び *Yuzurine* に代表される六系統に分類されることを示した。

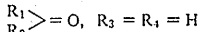
また¹⁴C及び³Hでラベルしたメパロン酸及び¹⁴Cでラベルしたスクアレンを用いた生合成の研究において *Daphniphyll-*



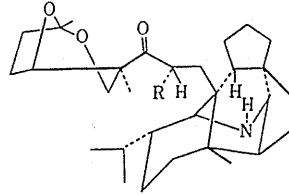
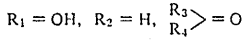
Daphniphylline



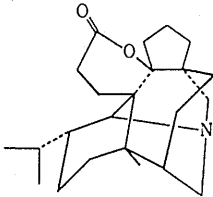
Codaphniphylline



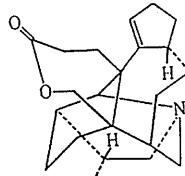
Daphniphyllidine



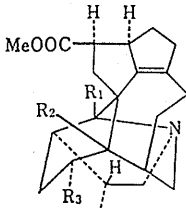
Secodaphniphylline
Daphnitejsmine



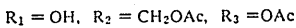
Daphnilactone-A



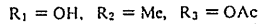
Daphnilactone-B



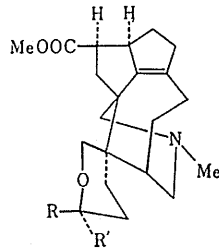
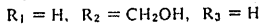
Yuzurimine



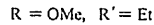
Yuzurimine-A



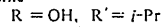
Yuzurimine-B



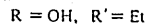
Yuzurine

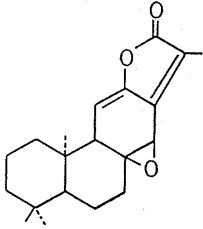


Daphnigracine

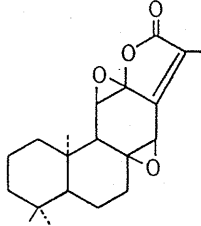


Daphnigraciline

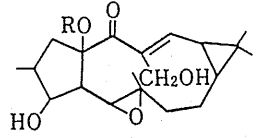




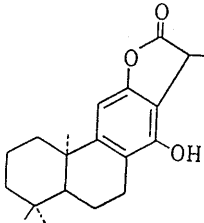
Jolkinolide-A



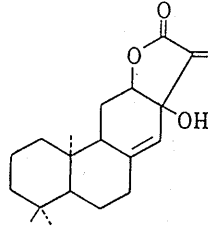
Jolkinolide-B



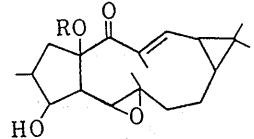
Jolkinol-A



Jolkinolide-C

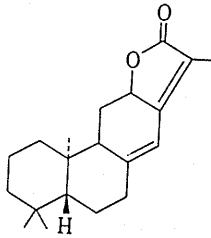


Jolkinolide-D

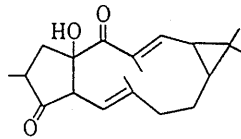


Jolkinol-B

R = cinnamoyl



Jolkinolide-E



Jolkinol-C

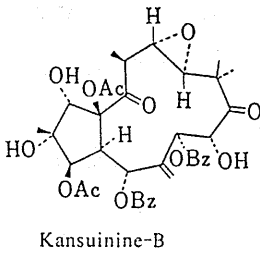
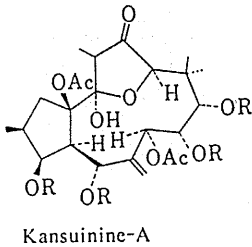
line が六分子のメバロン酸からスクアレン様のトリテルペンを経て合成されることを推定することが出来た。

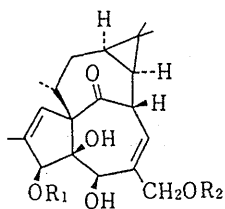
一(一)、トウダイグサ科植物の有毒テルペンに関する研究

イワタイゲキ (*Euphorbia jolkini* Boiss) 及び漢薬甘遂 (*Euphorbia kansui* Liou) 等の有毒テルペンは最近欧米においても注目され、平田君と殆ど同時に研究を開始した E. Hecker 等によつて Ingenol と名づけられたジテルペンが発見されているが、そのほかに多くの種類の新型テルペンが平田君によつて発見され、その化学的性質及び構造が明らかにされた。

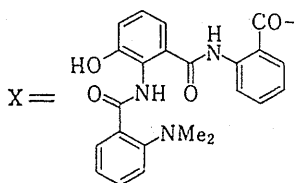
イワタイゲキの新型テルペンの中で最も重要なものは Jolkinol-A、-B 及び C ならびに Jolkinolide-A、-B、-C、-D 及び E と名づけられたラクトン環を有するテルペンでそれらの化学構造は前頁に示される。

次に漢薬甘遂の研究においては Ingenol のほかに新たに Kansuinine A 及び B と名づけた多数の酸素原子を含んだ消炎作用のある新テルペンを発見してその構造を次の如く決定した。





Milliamine A	R ₁ = X,	R ₂ = Ac
Milliamine B	R ₁ = H,	R ₂ = X
Milliamine C	R ₁ = X,	R ₂ = H



一(三)、ハナキリンのアルカロイドの研究

ハナキリン (*Euphorbia milii* Ch. des Moulins) もトウダイグサ科の植物で有毒であることは古くから知られていたが有毒物質の本体は不明であった。

平田君はその抽出液から Milliamine A、B 及び C 三種の新アルカロイドを分離精製し三種のアルカロイドは共にアントラニル酸、オキシアントラニル酸及び N・Nジメチルアントラニル酸が縮合して生じた上図 X で記した芳香属有機酸とインゲノールのエステルでその一般構造式は上の如く示されることを明らかにした。

上記の如く Milliamine 類は初めて発見された新しいタイプのアルカロイドである。

以上述べた平田君の *Euphorbiaceae* 植物の有毒物質に関する研究は世界の天然有機物研究者の間で高く評価され、同君は一九七四年カナダのオタワ市で開かれた国際純正及び応用化学連合主催の第九回国際天然物シンポジウムには特別招待を受け *Toxic Substances of Euphorbiaceae* と題した総合講演を行って好評を博した。

二、ラン科植物のアルカロイドに関する研究

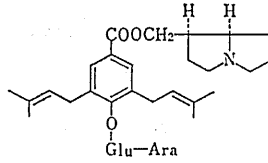
ラン科植物中のクモキリソウ属植物のアルカロイドに関する平田君の研究はアルカロイド化学に新型アルカロイドの一群を加えた重要な研究であると共にこの属の植物の形態学的分類が困難であることに鑑みて *Chemotaxonomy* に興味ある参考資料を

植物名

アルカロイド名

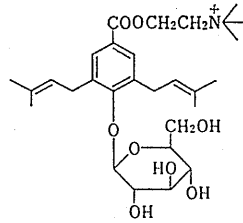
コ克蘭
(*Liparis nervosa* Lindl.)

Nervosine



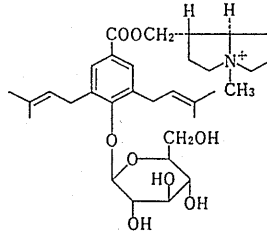
ジガバチソウ
(*L. Kurameri* French
et Sav.)

Kuramerine



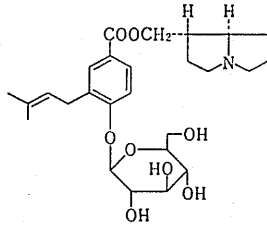
クモキリソウ
(*L. Kumokiri* F.
Maekawa)

Kumokirine



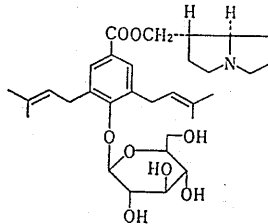
ユウコ克蘭
(*L. bicallosa* Schltr.)

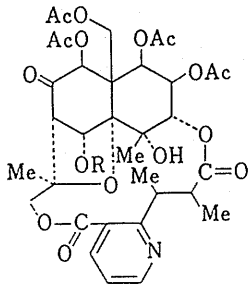
Malaxins



キボウシラン
(*L. auriculate* Blume)

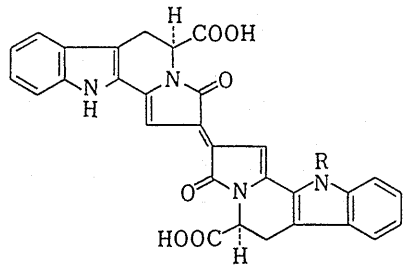
Auriculine





Evonine
Neo-evonine

R = Ac
R = H



R = β -D-glucopyranosyl
Trichotomine G

提供するものと考えられる。(前頁図参照)

三、クサギの色素性アルカロイドの研究

クサギ (*Clerodendron trichotomum* Thunb.) の色素は古くから植物性の染料と

して注目されていたが有機溶媒に不溶であるために二種の色素性アルカロイド Tri-

chotomine 及び Trichotomine G を純粋に分離することが出来、後者は前者の β -

Glucopyranoside でありその化学構造はアミノ酸の一種トリプトマンの二分子と

二分子の四炭素化合物とが結合して生じたものと見られる上掲右式で示されるもので

あることを明らかにした。

四、ニシキギ科アルカロイドに関する研究

ニシキギ科 (*Celastraceae*) 植物のアルカロイドとしては一九六三年 M.

Paier によつて Evonine が分離されていたが構造は不明のままに残されて

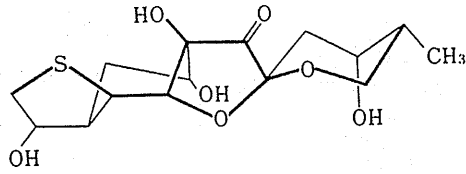
いた。平田君はこの科に属するマユミ (*Euonymus sieboldiana* Blume) 及

びロマンミ (*Euonymus alatus forma striatus* Makino) 等々の Evonine

のほか多数の新アルカロイドを分離しその化学構造を明らかにした結果これ

らの新アルカロイドがその分子中に異常に多くの酸素原子を有するセスキテ

ルペンを母体としたアルカロイドであつてその代表的アルカロイド Evonine



Breynolide

は前頁左図の構造を有することを明らかにした。

五、その他の植物成分の研究

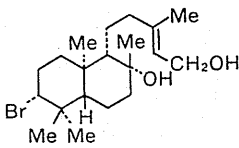
上記の代表的諸研究と共に平田君はその他にも多数の微量植物成分を分離し或いは先人をもてあました種々の有機物質を研究しているがそれらの中でもシキミの有毒物質の研究、リグナン系物質の研究は植物化学上主要な業績である。また最近の発見として興味深いものは台湾産の生薬タカサゴボンノキ (*Breynia officinalis* Hems) より分離されたグルコシドのゲニンとして環状チオエーテルを含んだ上式の物質 Breynolide を発見している。

六、動物の微量物質の研究

平田君の初期の研究として家蚕の卵より Xanthopterin B 及び Hydro-xykynurenine の発見及び鯉の鱗よりの Ichthyopterin の発見は注目すべきものであった。また海産動物アメフラシ (*Aplysia kurodai* Baba) より Aplysin, Aplysinol 及び Aplysin

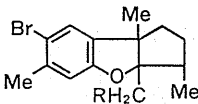
20 の三種の臭素を含んだ物質を発見してそれらの構造を決定したことはその後各国において多くの海産生物より多数の含臭素有機化合物が発見される契機となった。

平田君の動物の微量成分の研究を主とした微量天然有機化合物の研究



Aplysin-20

アメフラシ (*Aplysia kurodai* Baba)



Aplysin R = H

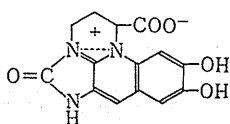
Aplysinol R = OH

アメフラシ (*Aplysia kurodai* Baba)

に対しては昭和四十年に日本化学会賞が授与されている。

七、微生物代謝物質の研究

嘗て有毒輸入米として有名であった所謂黄変米に寄生した黴の一種 *Penicillium citreoviride* B より分離した



Fe の欠乏した *Azotobacter* より分離される 螢光ペブチドの発色団

Citreoviridine の研究も注目されたが最近の研究として鉄の欠乏した *Azotobacter vine-landii* strain C より分離された螢光ペブチドの発色団として上記の含窒素物質を発見したことは、この物質が *Azotobacter* の代謝において何等かの役割を有していることが考えられ興味深い研究である。

以上述べた業績のほか平田君の研究した微量天然有機物質の数は殆ど枚挙に遑がなく現在までに百数十種に上る新しい天然の有機化合物を発見しその化学的性質を明らかにすると共にそれらの大部分について構造を解明したもので、その成果は国際的に高く評価されているが同時に日本における微量天然有機物質の構造研究法の進歩に寄与したことも極めて大である。

主要な論文目録

Tetradotoxin 及び Cypripindina Luciferin の研究

1. T. Goto, Y. Kishi, S. Takahashi, and Y. Hirata: Further Studies on the Structure of Tetradotoxin. *Tetrahedron Lett.*, 779 (1964).
2. T. Goto, Y. Kishi, S. Takahashi, and Y. Hirata: Tetradotoxin. *Tetrahedron*, 21, 2059 (1965).
3. O. Shimomura, T. Goto, and Y. Hirata: Crystalline Cypripindina Luciferin. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*,

30, 929 (1957).

4. Y. Kishi, T. Goto, Y. Hirata, O. Shimomura, and F. H. Johnson: Structure of Cypripina Luciferin. *Tetrahedron Lett.*, 3427 (1966).

5. 平田義正, ウミホタルシノブエリノ, 化学の領域増刊 天然物化学, 91 (1967).

I. TOXIC SUBSTANCES OF EUPHORBIAEAE

Toxic Daphniphyllum Alkaloids

6. S. Yamamura and Y. Hirata: The Daphniphyllum Alkaloids. *The Alkaloids*, 15, 41 (1975).
7. S. Yamamura and Y. Hirata: Daphniphyllum Alkaloids. "International Review of Science, Organic Chemistry, Series Two," Vol. 9, ed. by D. H. Hey and K. Wiesner, Butterworths, London-Boston, p. 161 (1976).
8. H. Irikawa, N. Sakabe, S. Yamamura, and Y. Hirata: The Structures of Daphniphylline and Codaphniphylline. *Tetrahedron*, 24, 5691 (1968).
9. K. Suzuki, S. Okuda, H. Niwa, M. Toda, Y. Hirata, and S. Yamamura: Biosynthesis of Daphniphyllum Alkaloids. *Tetrahedron Lett.*, 799 (1973).
10. M. Toda, Y. Hirata, and S. Yamamura: Daphniphyllum Alkaloids-II. Secodaphniphylline and Methyl Homosecodaphniphyllate. *Tetrahedron*, 28, 1477 (1972).
11. K. Sasaki and Y. Hirata: X-ray Crystal Structure Determination of a New Alkaloid, Daphniflactone A, $C_{23}H_{35}O_2N$. *J. Chem. Soc. (Perkin II)*, 1411 (1972).
12. M. Toda, H. Niwa, H. Irikawa, and Y. Hirata: The Alkaloids from the Fruits of the Plant *Daphniphyllaceae*. *Tetrahedron*, 30, 2683 (1974).
13. H. Niwa, M. Toda, S. Ishimaru, and Y. Hirata: Chemical Studies on Nitrogen Heterocyclic Skeleton of the Daphniphyllum Alkaloids. *Tetrahedron*, 30, 3031 (1974).

14. H. Irikawa, S. Yamamura, and Y. Hirata: Daphniphyllum Alkaloids-III. Tetrahedron, 28, 3727 (1972).
15. S. Yamamura, J. A. Lambertson, H. Irikawa, Y. Okumura, and Y. Hirata: Five New Alkaloids from *Daphniphyllum gracile* Gage. Chem. Lett., 923 (1975).
16. D. Uemura and Y. Hirata: The Isolation and Structures of Two New Alkaloids, Milliamines A and B, Obtained from *Euphorbia millii* Ch. des Moulins. Tetrahedron Lett., 3673 (1971).
17. D. Uemura and Y. Hirata: Two New Diterpenoids, Jolkinolides A and B, Obtained from *Euphorbia Jolkini* Boiss. Tetrahedron Lett., 1387 (1972).
18. D. Uemura and Y. Hirata: Stereochemistry of Kansunine A. Tetrahedron Lett., 1701 (1975).
19. D. Uemura, C. Katayama, E. Uno, K. Sasaki, and Y. Hirata: Kansunine B, a Novel Multi-Oxygenated Diterpene from *Euphorbia Kansui* Liou. Tetrahedron Lett., 1703 (1975).
20. Y. Hirata: Toxic Substances of Euphorbiaceae. Pure and Applied Chem., 41, 175 (1975).
 - II. ALKALOIDS FROM ORCHIDACEAE
21. K. Nishikawa, M. Miyamura, and Y. Hirata: Chemotaxonomical Alkaloids Studies. Structure of Liparis Alkaloids. Tetrahedron, 25, 2723 (1969).
 - III. INDOLE DERIVATIVE PIGMENTS
22. S. Iwadare, Y. Shizuri, K. Yamada, and Y. Hirata: Synthesis of Trichotomine, a Blue Pigment Obtained from *Clerodendron Trichotomum* Thunb. Tetrahedron Lett., 1177 (1974).
23. S. Iwadare, Y. Shizuri, K. Sasaki, and Y. Hirata: Isolation and Structure of Trichotomine and Trichotomine G₁. Tetrahedron, 30, 4105 (1974).
 - IV. ALKALOIDS FROM EUONYMUS
24. Y. Shizuri, K. Yamada, and Y. Hirata: The Structures of Wilfordine and a New Alkaloid Al-

atamine, Obtained from *Euonymus Alatus* Forma *Striatus* (Thunb.) Makino. Tetrahedron Lett., 741 (1973).

25. Y. Shizuri, H. Wada, K. Sugiura, K. Yamada, and Y. Hirata: The Structure of Evonine and Neoevonine, Alkaloids Obtained from *Euonymus Sieboldiana* Blume. Tetrahedron, 29, 1773 (1973).
26. Y. Shizuri, H. Wada, K. Yamada, and Y. Hirata: The Reactions of Evonine and Neoevonine, Alkaloids Obtained from *Euonymus Sieboldiana* Blume. Tetrahedron, 29, 1975 (1973).

Y. COMPOUNDS FROM THE OTHER PLANTS

27. K. Yamada, S. Takada, S. Nakamura, and Y. Hirata: The Structures of Anisatin and Neo-anisatin, Toxic Sesquiterpenes from *Illicium Anisatum* L. Tetrahedron, 24, 199 (1968).
28. K. Yamada, S. Takada, S. Nakamura, and Y. Hirata: Facile Acetylation of Tertiary Hydroxyl Group and an Unusual Deshielding Phenomenon by an Acetoxy Group in NMR Spectra. Tetrahedron, 24, 1267 (1968).
29. K. Yamada, S. Takada, and Y. Hirata: Anisatic Acid and Isoanisathnic Acid. Isomerization Products of Anisatin. Tetrahedron, 24, 1255 (1968).
30. H. Kakizawa, M. Kuroso, S. Takahashi, and Y. Hirata: Structure of Grayanotoxine-I and -III. Tetrahedron Lett., 59 (1961).
31. G. Goto, K. Sasaki, N. Sakabe, and Y. Hirata: The Alkaloids Obtained from *Spiraea Japonica* L. fl. Tetrahedron Lett., 1369 (1968).
32. M. Toda and Y. Hirata: The Structure of Spiradines F and G from *Spiraea Japonica* L. fl. Tetrahedron Lett., 5565 (1968).
33. K. Sasaki and Y. Hirata: The Structures of Two New Zwitterionic Alkaloids from *Anodendron affine* Druce. Tetrahedron Lett., 4065 (1969).

34. The Alkaloids of *Anodendron affine* Druce.
35. T. Goto, N. Kato, and Y. Hirata: The Structure of Leonurine. *Tetrahedron Lett.*, 545 (1962).
36. 山村庄亮, 平田義正, テントロピンおよびペリンの構造 日化, 85, 377 (1964).
37. K. Yamada, M. Suzuki, Y. Hayakawa, K. Aoki, H. Nakamura, and Y. Hirata: Total Synthesis of dl-Dendrobine. *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 8278 (1972).
38. M. Suzuki, K. Yamada, and Y. Hirata: Synthesis of 2-Hydroxydendrobine and Nobiline. *Chem. Lett.*, 611 (1975).
39. S. Yamamura, M. Iguchi, A. Nishiyama, M. Niwa, H. Koyama, and Y. Hirata: Sesquiterpenes from *Acorus Calamus* L. *Tetrahedron*, 27, 5410 (1971).
40. K. Kato, Y. Hirata, and S. Yamamura: Syntheses of Syobunone and Related Sesquiterpenes. *Tetrahedron*, 27, 5987 (1971).
41. S. Nakamura, T. Yamada, H. Wada, Y. Inoue, T. Goto, and Y. Hirata: The Structures of Five New Triterpenoids Obtained from *Rhododendron linearifolium*. *Tetrahedron Lett.*, 2017 (1965).
42. Y. Okumura, H. Kakizawa, M. Kato, and Y. Hirata: The Structure of Tanshinone-II. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 34, 895 (1961).
43. H. Nakata, K. Sasaki, I. Morimoto, and Y. Hirata: The Structure of Polygonaninone. *Tetrahedron*, 20, 2319 (1964).
44. I. Morimoto, T. Kishi, S. Ikegami, and Y. Hirata: Naphthoquinone Derivatives from *Lithospermum erythrorhizon* Siebold et Zuccarini. *Tetrahedron Lett.*, 4737 (1965).
45. I. Morimoto and Y. Hirata: New Naphthoquinone Derivatives from *Lithospermum erythrorhizon* Siebold et Zuccarini. *Tetrahedron Lett.*, 3677 (1966).
46. K. Kato, Y. Hirata, and S. Yamamura: Synthese (±)-Radiciin and (±)-Dihydroradiciin. *J.*

Chem. Soc. (C), 1579 (1969).

47. S. Yamamura, K. Kato, and Y. Hirata: Reactions of 4-Methoxy-2-oxopyran-6-ylacetic Acid with Acid Anhydrides. *J. Chem. Soc. (C)*, 2461 (1969).

48. S. Yamamura, Y. Terada, Y. Chen, M. Hong, H. Hsu, K. Sasaki, and Y. Hirata: The Structure of Two Novel Neolignans, Asatone and Isoasatone. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, 1940 (1976)

49. K. Sasaki and Y. Hirata: Structure of Breyneolid. *Tetrahedron Lett.*, 2439 (1973).

VI. SUBSTANCES FROM ANIMALS

50. Y. Hirata, K. Nakanishi, and H. Kikkawa: Crystalline + Chromogen Obtained from *Bombyx mori*. *Science*, 112, 307 (1950).

51. Y. Hirata and K. Nakanishi: The Synthesis of 3-Hydroxykynurenine (+Chromogen). *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 23, 134 (1950).

52. Y. Hirata, K. Nakanishi, and H. Kikkawa: New Pterins (Xanthopterin-B, Leucopterin-B, and a 6-Dehydroxyleucopterin Derivative) Obtained from *Bombyx mori*. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 23, 76 (1950).

53. Y. Hirata, S. Nawa, S. Matsuura, and H. Kakizawa: Synthèses des pterins et une remarque sur la constitution d'une pterine de *Bombyx mori*. *Experientia*, 8, 339 (1952).

54. S. Matsuura, S. Nawa, H. Kakizawa, and Y. Hirata: Studies on Pteridines IV. Synthesis of 6- and 7-Hydroxypteridines. *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 4446 (1953).

55. S. Nawa, S. Matsuura, and Y. Hirata: Studies on Pteridines V. Reductive Cleavage of Pteridyl Side Chains. *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 4450 (1953).

56. S. Yamamura and Y. Hirata: Structures of Aplysin and Aplysinol, Naturally Occuring Bromo-Compounds. *Tetrahedron*, 19, 1485 (1963).

57. K. Yamada, H. Yazawa, D. Uemura, M. Toda, and Y. Hirata: Total Synthesis of (±) Aplysin and (±) Debrromoaplysin. *Tetrahedron*, 25, 3509 (1969).
 58. S. Yamamura and Y. Hirata: A Naturally-occurring Bromo-compounds, Aplysin-20 from *Aplysia kurodai*. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 44, 2560 (1971).
- VII. ANTIBIOTICS AND METABOLITES OF MICROORGANISM
59. N. Sakabe, T. Goto, and Y. Hirata: The Structure of Citreoviridin, a Toxic Compound Obtained from *Penicillium citreoviride* Molded on Rice. *Tetrahedron Lett.*, 1825 (1964).
 60. Y. Hirata, K. Okuhara, and T. Naito: A Toxic Nitro Compound from *Streptomyces thiolentus*. *Nature*, 173, 1101 (1954).
 61. Y. Hirata, H. Nakata, K. Yamada, K. Okuhara, and T. Naito: The Structure of Aureothin, a Nitro Compound Obtained from *Streptomyces thiolentus*. *Tetrahedron*, 14, 252 (1961).
 62. K. Yamada, M. Ishizaki, and Y. Hirata: Reduction of Pyrones with Complex Metal Hydrides. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 34, 1873 (1961).
 63. H. Nakata and Y. Hirata: The Structure of Aureo-alcohol, a Novel Degradation Product of Aureothin. *Tetrahedron Lett.*, 2655 (1965).
 64. 原田宏吉, 中田尚男, 平田義正. 放線状菌の有毒物質テロシンジンの構造 日化, 87, 86 (1965).
 65. T. Goto, H. Kakizawa, and Y. Hirata: The Structure of Grifolin, an Antibiotic from a Basidiomycete. *Tetrahedron*, 19, 2079 (1963).
 66. H. Nakano, M. Seki, and Y. Hirata: Studies on Trichomycline IV. J. *Antibiotics*, 9, 176 (1955).
 67. S. Ito and Y. Hirata: Ikarugamyacin II. Structure of Ikarugamyacin. *Tetrahedron Lett.*, 1185 (1972).
 68. S. Ito and Y. Hirata: Ikarugamyacin III. Stereochemistry of Ikarugamyacin. *Tetrahedron Lett.*, 2559 (1972).

69. K. Fukazawa, M. Goto, K. Sasaki, Y. Hirata, and S. Sato: Structure of the Yellow Green Fluorescent Peptide Produced by Iron-Deficient Azotobacter Vinelandii Strain O. *Tetrahedron*, 28, 5359 (1972).

VIII. THE OTHERS

70. M. Toda, H. Niwa, K. Ienaga, Y. Hirata, and S. Yamamura: 2-Azabicyclo[3, 3, 1]non-1-ene Systems as Reaction Intermediates. *Tetrahedron Lett.*, 335 (1972).
71. S. Yamamura and Y. Hirata: Zinc Reduction of Keto-Groups to Methylene Groups. *J. Chem. Soc. (C)*, 2887 (1968).
72. M. Toda, M. Hayashi, Y. Hirata, and S. Yamamura: Modified Clemmensen Reductions of Keto Groups to Methylene Groups. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45, 264 (1972).
73. K. Yamada, M. Kato, M. Iyoda, and Y. Hirata: Total Synthesis of (\pm)-4-Isoavenacioidide, a Metabolite of *Aspergillus coenocens*. *Chem. Commun.*, 499 (1973).
74. S. Takada, K. Yamada, S. Nakamura, and Y. Hirata: An Abnormal Deshielding Effect on a Methine Proton by a Neighbouring Acetyl group. *Chem. Commun.*, 538 (1967).
75. K. Yamada, N. Mizuno, and Y. Hirata: Structure of Croconic Acid. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 31, 543 (1958).
76. K. Yamada and Y. Hirata: Ring Enlargement of Croconic Acid. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 31, 550 (1958).