天然アセチレン化合物の構造と生合成機構

中 南 元*

The Structures of Natural Acetylenic Compounds and their Biogenesis

Gen NAKAMINAMI

I. 序

アセチレン化合物で天然において最初に発見されたものの一つはカルリナオキシド (1) である。すなわち1890年頃 Semmler はアザミの一種 *Carlina acaulis* の精油の主成分としてこのものを単離し、可能な構造式として (1)~(3) を提出した¹⁾。Semmler はアセチレン化合物は

天然には存在するはずがないと考えて、アレン構造 (3) が正しいものとした。その後 1933~1935 年になってはじめてカルリナオキシドは (1) の構造のものであることが確証された²⁾。Semmler の考えとは反して天然ポリイン化合物は戦後ぞくぞくと発見され、その数は 100 を優

に越えている。しかもその中には下に式で示

したような既知天然物の中では最も不飽和度が高く、最

も不安定と考えられるものも含まれている。このようないちじるしい発展はポリイン化合物の合成的研究、特に紫外吸収スペクトルの知識によって容易にされたのである。またペニシリンに始まる抗生物質の探索は、ポリイン化合物を産する微生物を掘り起こし、高等植物とともに多数のこの形の化合物をもたらした。また微生物はポリイン化合物の生合成機構や二次的変化の過程の解明に有力な手段を提供している。この方向での研究はまだ緒についたばかりであるが、今後の研究の確実な基礎がすでに築かれつつある。また多数の化合物の構造の比較は生合成機構についてかなり確かな推定を可能にし、今後

の研究の方向を示している。この小論では構造決定、合成などについてはすでに優れた総報^{3,4,5)}があるのでごく代表的な化合物で例示するに止め、主として生合成機構を取り上げることにする。

II. 天然ポリイン化合物の構造と生合成機構

高等植物の中で特に多くのアセチレン化合物を産するのはキク科 (*Compositae*) である。1935 年ソ連の研究たちは、アゼルバイジャン地方に産するキク科の植物 *Lachnophyllum gossypium* Bg. の精油の結晶成分を単離し、ラクノフィルムエステルと名付けた。彼らはこのものがアルカリによって分解して、下式のようにメチルブチルケトン、*n*-パレリアン酸およびマレイン酸を生ずることから、シス-(4) の構造を有することを示した⁶⁾。1941 年ノルウェーの Sørensen らは同じくキク科の植物

である *Matricaria indora* L. (カミルレの一種) から、さらに不飽和なマトリカリアエステルを単離しアルカリ分解、接触還元などの結果から (5) 式 (表 1) の構造を推定した⁷⁾。この二つの観察が、その後の天然ポリインの化学のいちじるしい発展の導火線に火をつけたのである。戦後 Sørensen はキク科植物の精油の研究を再開して、つぎつぎと新しいアセチレン化合物を単離し紫外吸収スペクトルを用いてそれらの構造を決定した。初期には C_{10} のポリインエステルがえられた。これを表 1 に示す。図 1 はシスデヒドロマトリカリアエステル (7) の紫外吸収スペクトルである。これから分るように、一般にポリイン化合物の紫外吸収スペクトルは数本の鋭い吸収帯からなる微細構造を示す。各吸収帯間の spacing は約 $2,100 \text{ cm}^{-1}$ であり、それは $\text{C} \equiv \text{C}$ 伸縮振動に基づくものと考えられている。ポリインがこのように特徴あるス

* 大阪大学理学部 (大阪市北区中之島)

表 1 キク科の C_{10} -エステル

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot CO_2Me$ (4)	<i>cis</i> -lachnophyllum ester <i>trans</i> -lachnophyllum ester	6) 8)
$CH_3 \cdot CH=CH \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot CO_2Me$ (5)	2- <i>cis</i> -8- <i>cis</i> -matricaria ester 2- <i>trans</i> -8- <i>cis</i> -matricaria ester	7) 9)
$CH_3 \cdot CH=CH \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2Me$ (6)	8- <i>cis</i> - α , β -dihydromatricaria ester	9)
$CH_3 \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot CO_2Me$ (7)	<i>cis</i> -dehydromatricaria ester <i>trans</i> -dehydromatricaria ester	10) 11)

図 1 シス-デヒドマトリカリアエステルの紫外吸収スペクトル

ペクトルを与えるので、粗製の精油中における存在を知るさいに、このスペクトルが有力な武器になることは容易に理解できるであろう。Sørensen らはこの手段によってキク科植物を系統的に調べ、シス-(4)、シス-シス-(5)、シス-
 $CH_3 \cdot CH=CH \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot CH_3$ (21)
 (7) がキク

科植物に広く分布していることを明らかにし^{4,5)}、さらに表 2 に示すような炭化水素、アルコール、ケトンをも単離した。炭化水素 (8) および (9) はそれらの紫外吸収スペクトルの最長波長吸収帯に因んで、それぞれ “4100” および “3915” と名付けられている。“4100” は黄色の結晶であり、天然ポリインでは最初の色素である。これらはいずれもきわめて不安定であり、たとえば “4100” の結晶は $-15^\circ C$ でも数分で表面が重合し着色する。しかも最初のごく少量にしかえられなかったので、構造決定は全く一種のはなれ業に類するものであった。“3915” はその紫外吸収スペクトルが、既知のテトラデカ-2,12-ジエン-4,6,8,10-テトライン (21) と全く類似していることから (22) の構造を有するものと推定された¹³⁾。この場合接触還元によってえられる飽和炭化水素は、試料が少量であったので完全な同定をすることができず、そのために鎖の長さは誤って C_{12} とされた。これは後に Jones らの合成的研究によって C_{13} の (9) 式に改められ

表 2 Sørensen のキク科のポリイン

C_{13}	$CH_3 \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=CH_2$ (8)	11- <i>cis</i> ; 11- <i>trans</i> 3- <i>cis</i>	12)
	$CH_3 \cdot CH=CH \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=CH_2$ (9)		13, 14, 15)
	$CH_3 \cdot CH=CH \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot CH=CH_2$ (10)		16)
	$CH_3 \cdot CH=CH \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot Ph$ (11)		16)
	$CH_3 \cdot CH=CH \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot CH=CH \cdot CH=CH_2$ (12)		13)
	$CH_3 \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot Ph$ (13)		17)
C_{10}	$CH_3 \cdot CH=CH \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot CH_2 \cdot OAc$ (14)	2- <i>trans</i> -8- <i>trans</i> 2- <i>trans</i> -8- <i>cis</i> 4- <i>cis</i>	18)
	$CH_3 \cdot CH=CH \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot CH=CH \cdot CH_2 \cdot OAc$ (15)		19) 19)
C_{13}	$CH_3 \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot CH=CH \cdot CH=CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OAc$ (16)	5- <i>cis</i> 2- <i>trans</i> 10- <i>cis</i> <i>trans</i>	19)
	$CH_2=CH \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot CH_2 \cdot OAc$ (17)		19)
	$CH_2=CH \cdot CH=CH \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot CH_2 \cdot OAc$ (18)		20)
	$Ph \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot CH_2 \cdot OAc$ (19)		13)
C_{14}	$CH_3 \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$		10, 21)

ベンゼン核を持つ化合物としては、カワラヨモギ (*Artemisia capillaris*) からえられたカピレンとその関連化合物について述べなければならない。1930年有馬、岡本は精油成分として炭化水素カピレンをえ、 $C_{13}H_{14}$ なる分子式を与えた²⁷⁾。降って1944年 Treibs は *Agropyrum repens* (ハムムギ、ホモノ科) の精油の90%以上がアグロピレンと命名された炭化水素であることを見出し、構造式 (26) を与えた²⁸⁾。一方原田はカ

ピレンを改めて研究し、分子式を $C_{12}H_{12}$ に訂正し、アグロピレンと同一の式(26)を提出した²⁹⁾。同じ頃 Cymerman-Craig らは(26)のトランス体を合成した

が、これはアグロピレンと一致しなかった³⁰⁾。1957年原田はカピレンを低温にて再結晶し、以前の試料が不純であったことを知り、分子式を $C_{12}H_{10}$ に改めるとともに構造式を(27)に訂正し、さらに合成によってこれを確証した³¹⁾。一方 Cymerman-Craig, Treibs らは、カピレンとアグロピレンが同一物であることを示し問題は解決した³²⁾。なおロシア産のヨモギ *Artemisia scoparia* からカピレンと、ほかに $C_{12}H_{12}$ なる炭化水素が見出され、これに対して以前のアグロピレンの式(26)が与えられている³³⁾。カワラヨモギからえられる第2のポリインはカピリンである。今井らはこの植物の精油が抗カビ作用があることを見出し、これを追求してカピリン(28)をえた³⁴⁾。このものは、既知の抗菌性物質の中では最高の抗菌作用を示した。構造は合成によって確かめられている。カピレンは空气中で容易に自動酸化を受けてカピリンを与える^{31,32)}。カワラヨモギからは、なお原田らによってカピラリン(29)が単離確認されている³⁵⁾。従来イソクマリン誘導体は天然には二、三知られているが、それらは何れも 4^3 の二重結合が飽和したジヒドロイソクマリン核を持っている。イソクマリンそのものを骨格として持つものはカピラリンが初めてである³⁵⁾。このような特異な構造は下式の前駆物質から生じると考えれば

納得がいく。

最近, Bohlmann らはカピレン, カピリン, カピラリンも含めて、全く類似の一連の化合物を見出している³⁶⁾。これを表3にまとめて示す。これらの化合物はカワラヨモギにきわめて近縁の *Artemisia Dracunculus* L., カナリア群島の原産でわが国でもキシュンギクとして知られている *Chrysanthemum frutescens* L. および *C. segetum* L. において見出された。これらの化合物の構造上の特徴はつぎの4点にある。すなわち, (a) メチ

表3 カピレン関連化合物

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH_3$	(27)
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \equiv C \cdot C \equiv CH$	(30)
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot SCH_3$	(31)
$C_6H_5 \cdot CH(OAc) \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH_3$	(32)
$C_6H_5 \cdot CO \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH_3$	(28)
$C_6H_5 \cdot CO \cdot C \equiv C \cdot C \equiv CH$	(33)
$C_6H_5 \cdot CO \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot SCH_3$	(34)

レン基一つが中間に介在することによって共役系が切断されているか、もしくはカルボニル基の介在によって交叉共役系になっている。これは天然ポリイン化合物では、ほかにわずかな例があるだけである。(b) フルテシンおよびその誘導体(35)~(39)において、カルボキシル基とメトキシ基は天然フェノール性化合物においてよく見られる一つの形、すなわち(40)式の配置をとっている。(c) デスメチルカピレン(30)は末端に遊離エチニル基を持っているが、このような形の化合物は高等植物からはこれまでえられなかったものである。カピレン(27)は(30)よりもメチル基が1個多いだけで他の部分の構造は両者に共通である。このような組み合わせは表3においてほかにも3組ある。(d) (31)および(34)はエノールチオエーテル構造を持っている。これらの構造上の特徴から、生合成機構に関していくらかの推測をすることができる。

一般に(40)の形の天然フェノール類は、上式のごとく酢酸から生じ、そのさいメチルの炭素(m), カルボキシルの炭素(c)は図のごとき配置を取ることが確認されている^{*,24)}。すでに述べたごとく、フルテシンおよびその誘導体(35)~(39)は、その置換基の配置が(40)と同じであるから、ここに述べたのと同じ機構で生じたのではないかと考えることができる。これは先に述べたジェニンに関連する機構とは異なるものである。(37), (38), (39)はベンジル位に酸素官能基を持っているが、このことはベンジル位の炭素が酢酸のメチル基に由来することを思えばやや奇異に感じられるかも知れない。事実(40)形の天然フェノール類においては、側鎖にカルボニル基が存在するときは、それはベンゼン核に対しβ-位

表 4 微生物が産するポリイン化合物

C₈	
HO·CH ₂ ·C≡C·C≡C·C≡C·CONH ₂	(a)
HO ₂ C·CH=CH·C≡C·C≡C·CONH ₂ (41)	(b)
HO ₂ C·CH=CH·C≡C·C≡C·CN (42)	(b)
HO ₂ C·CH=CH·C≡C·CH=CH·CO ₂ H	(c)
CH ₃ -C≡C- -CHO	(d)
(a) <i>Agrocybe dura</i> (オキナタケ科)	
(b) <i>Clitocybe diatreta</i> (シメジ科)	
(c) <i>Polyporus anthracophilus</i> (サルノコシカケ科)	
(d) <i>Daedalea juniperina</i> (サルノコシカケ科)	
C₉	
HC≡C·C≡C·C≡C·CH=CH·CO ₂ H	(a)
HC≡C·C≡C·C≡C·CH=CH·CHO (59)	(b)
HC≡C·C≡C·C≡C·CH=CH·CH ₂ OH (60)	(b)
HC≡C·C≡C·C≡C·CH-CH·CH ₂ OH (61)	(b)(c)
HC≡C·C≡C·C≡C·CH-CH·CH ₂ OH (62)	(b)
HC≡C·C≡C·C≡C·CH=CH·CH ₂ ·CH ₂ ·CO ₂ H	(d)
(a) <i>Psilocybe sarcocephala</i> (モエギタケ科)	
(b) <i>Coprinus quadrifidus</i> (ヒトヨタケ科)	
(c) <i>Polyporus biformis</i> (サルノコシカケ科)	
(d) <i>Drosophila subatrata</i> (ヒトヨタケ科)	

にある²⁴⁾。しかし脂肪鎖における酸化、不飽和結合の水和は生物学的にも容易に起こる過程であり、事実ポリイン化合物で酸素官能基を持っている炭素が酢酸のメチル基に由来することが証明されている例もある²⁴⁾。

in vitro においても、すでに述べたごとくカピレンは容易に自動酸化を受ける。フルテシン(35)とその誘導体(37), (39)において側鎖が偶数個の炭素原子からなっていることは説明が困難である。(40)の形の天然フェノール類は、それが酢酸から生ずる結果として奇数個の炭素原子からなる側鎖を持っている。この点については、遊離エチニル基の生成機構とともに考える必要があるが、そこへ進む前に、微生物が産するポリインに若干触れなければならない。

1952年 Now York Botanical Garden の Anchel は、多数のキノコが属する Basidiomycetes の一種 *Clitocybe diatreta* (シメジ科) が産する抗生物質がポリイン化合物であることをその紫外吸収スペクトルから指摘し、構造を推定した³⁸⁾。このことはジアトレチン I (41) および II (42) の合成によって確かめられた³⁹⁾。その後もマイコマイシン(43)など各種の抗生物質のポリインが発見されたが、Jones らは抗生物質でない化合物にも研究を広げた。彼らは紫外吸収スペクトルを用いて約 300 種の Basidiomycetes の代謝産物を検討した。かくして現在では、微生物の産するポリインとして約 50 種のものが知られるに至った。これを一括して表 4 に示す²²⁾。

表 4 から分るように、また高等植物のポリインもそうであるように、これまでえられた天然ポリインは一つの例外もなく直鎖の化合物ばかりである。また偶数個の炭素原子からなるものは、わずかな例外を除いて分子の一端にはカルボキシル基あるいはそれから容易に導かれる基が存在する。このことはポリインの生合成機構が脂肪酸のそれと類似しており、酢酸から生ずることを暗示している。実際このことは Bu'Lock と Gregory によって証明された³⁷⁾。彼らは酢酸-1-¹⁴C が Basidiomycetes の一種 B. 841 によ

* この機構は最近さらに詳細にされたが、ここでは古い形のままで支障はない。

表4の続き

C_{10}	
$HOCH_2 \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot CO_2H$	(a, b)
$HOCH_2 \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot CH_2OH$	(c)
$CH_3 \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot CO_2H$	(a)
$CH_3 \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot CHO$	(a)
$CH_3 \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot CH_2OH$	(a)
$(Me)HO_2C \cdot CH=CH \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot CO_2H(Me)$	(b, d)
$CH_3 \cdot CH=CH \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot CO_2H(Me)$	(d)
$CH_3 \cdot CH=CH \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot CH_2OH$	(d, f)
$CH_3 \cdot CH=CH \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot CH_2OH$	(e)
$HO_2C \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	(g)
$(Me)HO_2C \cdot CH=CH \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H(Me)$	(d, g)
$(Me)HO_2C \cdot CH=CH \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$	(d)
(a) <i>Pleurotus ulmarius</i> (シメジ科) (b) <i>Tricholoma paneolum</i> (シメジ科) (c) <i>Coprinus quadrifidus</i> (ヒトヨタケ科) (d) <i>Polyporus anthracophilus</i> (サルノコシカケ科) (e) <i>Polyporus guttulatus</i> (サルノコシカケ科) (f) <i>Bellis perennis</i> (ヒナギク) (g) <i>Merulius lachrymans</i> (イドタケ科)	
C_{11}	
$HC \equiv C \cdot CH_2 \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	(a)
$HC=C \cdot CH \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	(a)
$HC \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=C \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (44)	(b)
$HC \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=C \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$	(b)
(a) <i>Drosophila subatrata</i> (ヒトヨタケ科) (b) B. 841, <i>Poria corticola</i> , <i>Poria tenuis</i>	
C_{12}	
$CH_3 \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=C \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (45)	B. 841
$CH_3 \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=C \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$	B. 841
C_{13}	
$HC \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=C \cdot CH \cdot CH=CH \cdot CH=CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (43)	
<i>Nocardia acidophilus</i> (放線菌)	
C_{14}	
$HO_2C \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH_2 \cdot CH=CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	
<i>Poria sinuosa</i>	

ってネモチン酸に取り込まれ、そのさい ^{14}C は下の式の星印で示したように分布すること、したがって6個の酢酸が head to tail の結合をしていることを示した。

ここでOH基のついている炭素原子が酢酸のメチル基に由来することは、フルテシン誘導体(37)~(39)(表3)のベンジル位の酸素官能基と関連して注目される。

表4において見られるように、微生物が産するポリインの中で、奇数個の炭素原子を持つものはほとんど全て鎖の一方の末端に遊離エチニル基を持っており、偶数個の炭素原子からなる化合物には遊離エチニル基は存在しない。また表4において、偶数個の炭素原子から成る化合物においては、鎖の一端にカルボキシル基あるいはそれから容易に誘導される基があり、他端にはメチル基あるいはその酸化によって生ずる基、すなわち-OH, -CHO, -CO₂H などがある。このことは微生物においては、 ω -酸化が容易に起こることを示している²²⁾。これらのことからJonesは奇数個の炭素原子からなるポリイン化合物は、偶数個の炭素原子を持つ α, β -アセチレンカルボン酸の脱炭酸によって生ずるのではないかと考えている²²⁾。B. 841はネモチン酸(44)とともに

odysic acid (45) をも産する。この両者の構造を比較すると、odysic acid (45)の末端のメチル基は、ネモチン酸を構成する6個の酢酸の12番目の炭素(酢酸のメチル基に由来する)を表わしていると考えられ、上に述べた説を間接的に支持している³⁷⁾。また *Coprinus quadrifidus* (Basidiomycetes) の細胞抽出液は、8-hydroxy-oct-6-en-2,4-diynoic acid (46) を脱炭酸して hept-2-en-4,6-diyn-1-ol (47) を与えること

が知られている⁴⁰⁾。これも上の説を支持するものである。

一方カピレン関連化合物(表 3)では、末端エチニル基を持つ化合物にはデスメチルカピレン(30)およびデスメチルカピリン(33)のごとく炭素数が奇数個のものもあるが、デスメチルフルテシン(36)、デスメチルフルテシノールアセタート(38)のごとく偶数個の炭素原子を含むものもある。このことの説明はなかなか困難である。フルテシン(35)およびフルテシノールアセタート(37)(いずれも奇数)が、より側鎖の長いものから分解によって生じ、これが上述の微生物での Jones の機構でデスメチル体を与えることも考えうるし、逆にデスメチル体(偶数)がまず酢酸から生じ、ついで末端エチニル基がメチル化を受けるのではないかと考えうる。後者の説明は遊離エチニル基の反応性および生体内においてしばしば O-, N-, C-メチル化が起こることを考えるならば決してありえないことでもない。またカピレン(27)、カピリン(28)とそれぞれのデスメチル体(30)、(33)との間にもあいまいさが残る。すなわちカピレン(27)とカピラリン(29)が同一植物からえられることは、カピレンが両者に共通の前駆物質(48)の脱炭酸によって生ずるのではないかと考えられるが、そうだとす

るとフルテシンの場合と同じ問題が残る。すなわち前駆物質(49)(偶数)がまず生じる可能性は、ただちには否定できない。この問題について確かなことがいえるためにはなお多くの観察を要する。

高等植物の奇数炭素のポリインの生成機構について、一つの考え方が Bohlmann によって提唱されている。Bohlmann らは表 5 の化合物を矢車菊(*Centaurea*)から単離した⁴¹⁾。これらはいずれも奇数個の炭素原子から成るものであり、一方高等植物からえられるポリインカルボン酸がいずれも炭素数が偶数であったので、Bohlmann はその脱炭酸により相当する奇数炭素のポリインが生ずるとした⁴¹⁾。Jones は当時既知の炭素数奇数のポリインの構造を詳細に検討し、表 5 に見られるように、鎖の一方の末端がメチル基あるいはオキシメチル基で、他の末端にはビニルあるいはそれから生じると考えられる基があり、遊離エチニル基を持つものはなかった(デスメチルカピレンやその類似化合物は当時まだ知られていなかった)ので、高等植物における脱炭酸には α, β -還元が伴うかあるいは α, β -還元が先立つものと考えた²²⁾。しかし今や高等植物においても遊離エチニル基を持つ化合物が見出された。

Bohlmann はキク科の植物を系統的に研究し、矢車菊その他から、一連の C_{13} -化合物を単離確認している(表 6)。これはまことに見事な系列である。化合物(50)~(53)は合成も行われている^{42, 47)}。一例としてグリコール(53, R=H)の合成を下式に示す。第三段

表 5 矢車菊のポリイン化合物

C_{13}	$CH_3 \cdot CH=CH \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=CH_2$	"3915"
	$CH_3 \cdot CH=CH \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot CH=CH_2$	
	$CH_3 \cdot CH=CH \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot CH(Cl) \cdot CH_2 \cdot OAc$	
	$CH_3 \cdot CH=CH \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot CH(Cl) \cdot CH_2 \cdot OH$	
	$CH_3 \cdot CH=CH \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot CH(OAc) \cdot CH_2 \cdot OAc$	
C_{15}	$CH_3 \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot CH=CH \cdot CH_2 \cdot CH(OAc) \cdot CH_2CH_2 \cdot OAc$	Centaur X_1
	$CH_3 \cdot CH=CH \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot CH=CH \cdot CH_2 \cdot CH(OAc) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OAc$	Centaur X_2
C_{17}	$CH_3C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot CH=CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2CH_2 \cdot CH=CH_2$	Centaur X_3 $\left\{ \begin{array}{l} trans-trans \\ trans-cis \end{array} \right.$
	$CH_3 \cdot CH=CH \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CH=CH \cdot CH=CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH=CH_2$	Centaur X_4

1. $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{OEt}$, ZnCl_2
2. H_3PO_4
3. $\text{HC}\equiv\text{CMgBr}$
4. $\text{CH}_3\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{Br}$, CuCl , EtNH_2
5. $3n\text{-H}_2\text{SO}_4$, MeOH ,
6. $10\% \text{H}_2\text{SO}_4$, $\left[\text{O}\right]$

表 6 Bohlmann のキク科の鎖状ポリイン

$\text{OCH}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$	(50)	42)
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\underset{\text{O}}{\text{CH}-\text{CH}_2}$	(51)	26)
$\text{CH}_3\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{Cl})\cdot\text{CH}_2\text{OR}$	$\text{R}=\text{H}, \text{R}=\text{Ac}$ (52)	26)
$\text{CH}_3\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$	(56)	43)
$\text{CH}_3\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\underset{\text{O}}{\text{CH}-\text{CH}}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$	(54)	43)
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\underset{\text{O}}{\text{CH}-\text{CH}}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$	(55)	44)
$\text{CH}_3\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OAc}$	(64)	45)
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OAc}$		46)
$\text{CH}_3\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\underset{\text{O}}{\text{CH}-\text{CH}_2}$		26)
$\text{CH}_3\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OR})\cdot\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{R}=\text{H}, \text{R}=\text{Ac}$ (53)	26)
$\text{CH}_3\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OR})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OR}$	$\text{R}=\text{H}, \text{R}=\text{Ac}$ (53)	26)

階に用いられた試薬エチルマグネシウムブロミドおよび第四段階の非対称縮合は、ほとんど大部分が非対称構造を持つ天然ポリインの合成に重要な働きをしたものの一つである⁽⁴⁸⁾。アルデヒド(50)は高等植物から最初に見出されたポリインアルデヒドであり、炭化水素“3915”(9), (13) およびアセタート(17), (19) (表2)とともに *Bidens leucanthus* L. から単離された。“3915”や(17)とは鎖の一端の酸化段階が異なるだけで他は全く同じ構造を持っている。黄色の結晶できわめて不安定である。このものの存在は、すでに Sørensen によってスペクトル的に認められていた⁽¹²⁾。エポキシド(54)および(55)が炭化水素(56)とともに見出されたことは、(56)のエポキシ化によって(54)および(55)が生ずるという考えを起こさせる。Bohlmann はポンティカエポキシド(55)の過マンガン酸カリ酸化およびエステル化によって絶対配置既知の(+)-トランスエチレンオキシドジカルボン酸エステル(57)がえられることから、元のエポキシドの絶対配置を(58)と決めている。このことおよび炭化水素(56)がトランストランス異性体であ

ることから、Bohlmann はポンティカエポキシドが(56)の直接エポキシ化によって生ずるものとしている⁽⁴⁹⁾。同様な関係は Basidiomycetes の一種 *Coprinus quadridus* が産するポリインにおいても見られる。この菌は4種の C_9 -ポリイン(59)~(62) (表4)を産する。トリオール(62)の絶対配置はアルカリによる異性化の後オゾン酸化により L-エリスロノラクトン(63)がえられることによって確定された。またエポキシド(61)のトラ

ンス配置は合成によって確かめられている⁵⁰⁾。これらのことから (62) はトランス二重結合を有する (60) からエポキシド (61) を経て、トランス水酸化により生ずると考えられている⁵⁰⁾。

アセタート (64) は園芸雑種 *Chrysanthemum leucanthemum* L. からえられたが、この植物からはほかに9種の新しい形のポリインがえられた⁴⁵⁾。これを表7に示す。シス-トランスの決定は NMR および紫外吸収スペクトルによりなされた。これらのエノールエーテルポリインはすべてその骨格が13個の炭素からなっており、鎖状の (64) と構造上密接に関連している。すなわち鎖状化合物からのその生成機構を形式的に下式の例のごとく考えることができる。

表7 エノールエーテルポリイン

この式で仮定されている鎖状の前駆物質と (64) との密接な関係については説明を要しないであろう。すなわち表7のすべてのエノールエーテルは、1~6位の炭素の不飽和度あるいは酸化段階だけが異なっている鎖状化合物と関連している。同様な関係はほかにも知られている^{36, 45)}。エノールエーテルの生成について、ここに仮定した閉環反応に関連して、カルリナオキシド (1) の生成を述べなければならない。Sørensen らは (1) を産する

Carlina acaulis と分類学上近い関係にある *Carlina vulgaris* からアセタート (18) を *Coreopsis* 種の植物からアセタート (19) をえた。Sørensen¹⁹⁾ および Jones²²⁾ はこの二つの化合物をカルリナオキシドの前駆物質と考えている。Heilbron らはペンテンインオール (65) が硫酸-硫酸水銀の存在下に 2-メチルフラン (66) に変わることを示した⁵¹⁾。この反応を (19) の遊離アルコールに

適用すれば、上式のようにカルリナオキシドが生成することになる。(18) の遊離アルコールにおいては、さらに鎖の他の一端においてジェンイン基のベンゼン核への環化を仮定しなければならないがこれはすでに述べた。実際にはトランス形の (19) のアルコールからカルリナオキシドを同様にして合成しようとする試みは失敗に終わっている。しかし、シス-異性体は、アルカリ性の条件下で環化して (67) を与え、さらにこのものは酸によってカルリナオキシドの異性体 (68) を生じることが知られている²²⁾。また上式においては (68) からアレンを経由して三重結合が転位することが仮定されているが、この形の反応はすでによく知られているものである⁴⁸⁾。Sørensen らは *Matricaria matricarioides* からフラン誘導体 (69) と思われる化合物をえ、このものが下式のごとくシス-デヒドロマトリカリアノールから生ずると

している¹⁹⁾。(69) はインエンオール構造からフラン核に至る中間段階を示すものとして興味あるが、残念ながら後に Bohlmann によって (69) の構造は否定されている⁴⁵⁾。しかしながら同様な中間段階を Bohlmann のエノールエーテル (表7) において認めることができ

る。これらの化合物においては、生ずべきフラン核の α -炭素の一つは4級であり、フラン核への異性化が妨げられている。

ほかにフラン誘導体としては次のものが知られてい

る。アトラクチロジン (70) は中国東北地方産の *Atractylodes* (キク科) 植物から吉岡らによって見出されたもので、合成によって構造は確認されている⁵²⁾。このものは下式のアルコールからカルリナオキシドと類似の過 $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ $\text{CH}_3 \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ (20)

程でその生成を説明できるが、この形の共役系を持つ C_{13} 化合物はまだ見出されていないように思われる。(71) はアルテミジアケトン (20) とともに *Tanacetum vulgare* L. 中に見出された⁵³⁾が、両者の関係は明らかである。(72) のようにフラン核とチオフェン核を同時に持つものは天然物としては初めてである⁵⁴⁾。

天然ポリインの一つの大きな群はチオフェン核を含むものである。天然物として最初に見出されたチオフェン誘導体はテルチエニルで Zechmeister と Sease によって *Tagetes erecta* (センジュギク) から単離された⁵⁵⁾。1953 年 Challenger と Holmes はテルチエニルがポリインを多く産するキク科の植物からえられたことは単な

る偶然ではないことを示唆した⁵⁶⁾。当時は天然チオフェン類で知られているものはテルチエニルだけであり、またキク科のポリインもまだあまり多くは知られていなかったことを思えば、この Challenger らの主張はまことに大胆なものである。続いて 1955 年 Basidiomycetes の一種 *Daedalea juniperina* から junipal が単離さ

れ⁵⁷⁾、さらに 1958 年 Sørensen ら¹⁷⁾によって (73) がフェニルヘプタトリイン(13)とともにある種の *Coreopsis* 植物からえられるに及んでこの関係は明らかとなった。これまでにえられたチオフェン誘導体を表 8 に示す。

表 8 チオフェン誘導体

(74) および (75) はともにデヒドロマトリカリアエステルに対応するものであるが、 H_2S の付加する位置が異なっている。(76) に対応する炭化水素そのものは未だ知られていないが、密接な関係にあるフェニルヘプタトリイン (13)、エポキシド (51) (表 6) などが知られていることはすでに述べた。(77), (78), (79) は *Matricaria indora* からえられた。この植物にはアルテミジアケトン (20) (表 2) も含まれているが、その (78), (79) に対する関係は明らかである。ただし (78), (79) には末端

のメチル基が欠けている。同様の関係は (80) と “4100” (8) (表 2) の間にも見られる。(80) はオランダの Philips Roxane 社の研究者によって, *Tagetes erectus* L. から見出された⁶¹⁾。彼らはこの植物から線虫に有効な二物質をえ, その一つが Zechmeister のテルチエニルであり, 第二のさらに有効な物質が (80) であることを示した。Sørensen は (80) の構造に対し, スペクトルの研究から異議を唱えたが¹⁹⁾, Bohlmann は合成によって (80) 式が正しいことを確認した⁶⁰⁾。(81) はエノールエーテル (82) に対応する。チオフエン (81) は *Artemisia*

および *Chrysanthemum* 植物からえられたが, これらの植物にはほかにデヒドロマトリカリアエステルなども含まれている。ただしエノールエーテル (82) は含まれていない。*Tanacetum vulgare* L. には逆に (81) はなく (82) が含まれており, さらにチオフエン (74) が存在するがデヒドロマトリカリアエステルは存在しない。すなわち成分の相違はそれぞれ異なったポリインのかわりに, 対応するチオフエン誘導体を含んでいることにある⁵⁴⁾。

ここではチオフエン類は鎖状ポリインに対応することを述べたが, これは *in vivo* において, 後者に H_2S が付加することによって前者が生ずることを必ずしも意味するものではない。*in vitro* においては, この付加反応は実現された⁶¹⁾。しかし Jones は天然チオフエン類はアセチレン結合の生成の仕方について手がかりを与えるものであり, アセチレン結合が受ける変化を表わすものではないとしている²²⁾。同様な意味でさきに触れたエノールチオエーテル (31) および (34) はそれぞれデスメチルカピレン (30) およびデスメチルカピリン (33) に対応している。

天然ポリインにおいて, 特異な構造を持つグループとしてアレン結合を持つものがある。この形のものを表 4 から抜き出して下に示す。これらの化合物はすべて抗菌性物質の探索において見出されたものであり, 事実強い抗菌性を持っている。末端アレン結合を持つ *droso-philin* D (83) を除いて, いずれもアレン構造に基づく大きな旋光性を持っている。マイコマイシン, ネモチン酸, ネモチンはきわめて不安定な化合物であるが, アレン-アセチレン転位は, 比較的安定な化合物を与え, また構造決定に重要な手がかりを与えた²²⁾。

ネモチン酸が酢酸から生ずることは先に述べたが, このことはポリケトメチレン構造から直接脱水によるか,あるいはエノール誘導体を経て脱離反応によるかして, アセチレン結合が生じることを示している。このような反応はかつては知られていなかったものであるが, 最近

これは実現された。すなわち Cymerman Craig, Molye は下の式のようなエノールリン酸エステルが, 液体アンモニア中のナトリウムアミドによりアセチレン化合物に

変わることを示した⁶⁶⁾。ほとんど同時に中川, 中南らはエノールエステルの脱離反応によってアセチレン化合物

表 9 アレン結合を含むポリイン化合物

$\text{HC}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}=\text{C}=\text{CH}\cdot\overset{\text{C}}{\text{CH}}=\overset{\text{t}}{\text{CH}}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$	mycomycin (43)	62)
$\text{HC}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}=\text{C}=\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$	nemotinic acid (44)	63)
$\text{HC}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}=\text{C}=\text{CH}\cdot\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot\text{CO}$	nemotin	63)
$\text{CH}_3\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}=\text{C}=\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$	odyssic acid (45)	63)
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}=\text{C}=\text{CH}\cdot\underset{\text{O}}{\text{CH}}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$	odyssin	63)
$\text{H}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}=\text{C}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$	marasmin	64)
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$	drosophilin D (83)	65)

をうことに成功した⁶⁷⁾。

また生合成機構の解明にあたっては、アセチレン-アレン転位が考慮に入れられなければならない。このことは drosophilin D (83) が drosophilin C とともに、

Drosophila subatrata の代謝産物に見出されたことからただちに理解できる。Cymerman Craig と Moyle は、下式のようにエノールホスファートがアルカリ性の

条件下で容易にアレン化合物を与えることを示すとも

に、アレン-アセチレン系の生成を上式のように説明した⁶⁸⁾。すなわちアセチレン結合の生成は、分子内でのリン酸基転位をともなってヘミケタールホスファートを生じ、その脱水によって二種のエノールホスファートができ、続いてそれぞれアレン-アセチレンあるいはジイネン系を生ずるとしている。

in vivo および *in vitro* におけるこれらの観察により、酢酸単位からポリケトメチレンを経てアセチレン化合物に至る生合成機構は確実な基礎を与えられたように思われたのである。しかしながら最近脂肪酸の生合成において、たとえばパルミチン酸の場合、それを構成する8個の C_2 -単位の中1個だけが Acetyl-Co A に直接由来し、これがパルミチン酸の $\text{C}_{(16)}-\text{C}_{(15)}$ を与え、残り

の7個の C_2 -単位は Acetyl-Co A のカルボキシル化によって生ずる Malonyl-Co A の形で鎖の構成に関与することが判明した⁶⁹⁾。天然フェノール類についても同様のことが証明されている⁷⁰⁾。

Jones は生合成機構の研究のこのような進展に直面して、下式のようなアセチレン化合物の生合成機構を提唱

した⁷¹⁾。この機構においては Malonyl-Co A は単に炭素鎖の構成単位であるに止らず、三重結合の生成反応にも関与している。すなわち中間に生成するエノールピロリン酸エステルにおいて、脱炭酸とピロリン酸基の脱離が同時に起こることによって三重結合の生成は非常に容易になると考えられている。Fleming らは *in vitro* において類似の反応が実際に起こることを示すことによって、

Jones の機構に支持を与えた⁷²⁾。すなわちエノールピロシラート (84) は室温において希アルカリによって好収量でフェニルプロピオール酸を与える。この反応は未だ一例しか報告されていないが、アセチレン結合を生成する最も温和な方法であり、特に共役化合物の合成における発展が期待される。また Bu'Lock らはマロン酸- ^{14}C が *Tricholoma grammopodium* (シメジ科) によってデヒドロマトリカリアノール中に取り込まれることを示し、マロン酸がポリイネンの生合成に関与していることを証明した⁷³⁾。 ^{14}C は下式のごとく分布していると推定

されているが、末端の $\text{C}_{(16)}-\text{C}_{(9)}$ には ^{14}C はほとんど含

まれていないことが証明されており、この二つの炭素は脂肪酸の場合と同様、酢酸に直接に由来するものと考えられている。かくして脂肪酸、フェノール類、ポリイ

ノンの三つの形の天然物は、生合成機構の面で密接に関連するものとなった。

以上のごとく、ポリイノンの骨格の生合成機構の大筋は、かなり明らかにされた。Sørensen はこれにつけ加うるに、C₁₈ のアセチレンカルボン酸（高等植物の種子の油脂に見出されている。表 10）の分解によってより鎖の短い化合物が生ずる事実を指摘し、これを生合成機構の解明にあたって、考慮に入れるべきことを主張している¹⁹⁾。すなわちボレカの堅果は乾燥が適切に行なわれないと右式のごとき分解を起す。この観察から、

表 10 種子油中のアセチレンカルボン酸

CH ₂ (CH ₂) ₁₀ ·C≡C·(CH ₂) ₄ ·CO ₂ H	tariric acid	74)
CH ₂ =CH·(CH ₂) ₄ ·C≡C·C≡C·(CH ₂) ₇ ·CO ₂ H	isanic acid	75)
CH ₂ =CH·(CH ₂) ₂ ·CH=CH·C≡C·C≡C·(CH ₂) ₇ ·CO ₂ H	boleic acid	75)
CH ₂ =CH·(CH ₂) ₄ ·C≡C·C≡C·CH(OH)·(CH ₂) ₆ ·CO ₂ H	isanolic acid	76)
CH ₂ =CH·(CH ₂) ₂ ·CH=CH·C≡C·C≡C·CH(OH)·(CH ₂) ₆ ·CO ₂ H	goric acid	76)
CH ₃ ·(CH ₂) ₅ ·CH=CH·C≡C·(CH ₂) ₇ ·CO ₂ H	ximenynic acid	76)
CH ₂ (CH ₂) ₃ ·CH=CH·CH=CH·C≡C·(CH ₂) ₇ ·CO ₂ H		78)
CH ₃ ·(CH ₂) ₃ ·CH=CH·C≡C·C≡C·(CH ₂) ₇ ·CO ₂ H		79)
CH ₃ ·(CH ₂) ₅ ·CH=CH·C≡C·CH(OH)·(CH ₂) ₆ ·CO ₂ H		80)

表 11 カラカサバナ科のポリイ

C ₁₇	HO·CH ₂ ·CH=CH·C≡C·C≡C·CH=CH·CH=CH·CH ₂ ·CH ₂ ·CH(OH)·CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₃ (85)	81)
	HO·CH ₂ ·CH=CH·C≡C·C≡C·CH=CH·CH=CH·(CH ₂) ₅ ·CH ₃	81)
	CH ₃ ·CH=CH·C≡C·C≡C·CH=CH·CH=CH·CH ₂ ·CH ₂ ·CO·CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₃	81)
	HO·CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ ·C≡C·C≡C·CH=CH·CH=CH·CH=CH·CH(OH)·CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₃ (86)	81)
	HO·CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ ·C≡C·C≡C·CH=CH·CH=CH·CH=CH·(CH ₂) ₃ ·CH ₃	81)
	$\overset{\text{C}}{\text{n-C}_7\text{H}_{15}} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$	82)
	$\overset{\text{C}}{\text{n-C}_7\text{H}_{15}} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$	82)
C ₁₃	$\overset{\text{C}}{\text{n-C}_7\text{H}_{15}} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$	82)
	CH ₃ ·CH=CH·C≡C·C≡C·CH=CH·CH=CH·CH ₂ ·CH ₃	83)
	CH ₃ ·CH=CH·C≡C·C≡C·CH=CH·CH(OH)·CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₃	83)
	HOCH ₂ ·CH=CH·C≡C·C≡C·CH=CH·CH=CH·CH ₂ ·CH ₃	83)

Sørensen はボレカの 堅果の酵素系を 調査することの重要性を指摘している。これと関連して *Centaurea* 植物の種子にはポリインはこんせき程度にも存在せず、発芽が始まるとただちにポリインが現われるという Bohlmann の観察¹¹⁾が注目される。この発芽しつつある種子の酵素系の研究もまた重要な知見をもたらすものと思われる。

ポリインを多く産する高等植物のもう一つの科はカラカサバナ科である。そのポリインを表 11 に示す。グリコール (85) および (86) はそれぞれ有毒種のセリとして知られている *Oenanthe crocata* および *Cicuta virosa* の有毒成分として見出されたものであるが、その構造は *Centaurea* の C₁₇ 炭化水素と明らかに関連しており、また後者は表 10 の C₁₈-アセチレン酸と近い関係にあることは明らかである。同様に カラカサバナ科の C₁₃-ポリインは *Centaurea* その他のキク科の C₁₃-ポリインと類似の構造を持っている。

III. 結 論

これまで見て来たように、ポリインの生合成機構の研究はまだその緒に着いたばかりであるが、すでに重要な発見が次々となされつつある。酢酸からステロイドに至る複雑な過程の多数の中間段階が確認されたように、ポリインに至るすべての中間段階が明かにされる日も遠くないことと思われる。このような生合成機構の解明は、ストリキニンの生合成の考察が Woodward に対してその合成について示唆を与えたごとく、合成化学に対して有益な暗示をもたらすことは大いにありうることである。その萌芽を Jones の仮説に基づく Fleming らの実験に認めることができる。この方向における発展は酵素化学の進歩が酵素模型の使用を可能にするならばさらにいちじるしいものがあろう。特に不斉合成においてそうである。そのためにはまだまだ多くのことがなされねばならない。しかし 21 世紀の有機化学がこの高さにまで達するであろうことはほとんど疑いない。

(昭和38年6月18日受理)

文 献

- 1) F.W. Semmler, *Ber.* **39** 726 (1906); **42** 2355 (1909)
- 2) H. Gilman, P.R. van Ess, R.B. Burtner, *J. Am. Chem. Soc.* **55** 3461 (1933); A.S. Pfau, J. Pictet, P. Plattner, B. Susz, *Helv. Chim. Acta* **18** 935 (1935)
- 3) F. Bohlmann, *Angew. Chem.* **67** 389 (1955)
- 4) J.D. Bu'Lock, *Quart. Rev.* **10** 371 (1956)
- 5) L. Crombie, "E.H. Rodd, *Chemistry of Carbon Compounds*" Vol. V, P. 60: Elsevier Publishing Company, New York, (1962)
- 6) W.W. Viljams, V.S. Smirnov, V.P. Goljmov, *Zhur. Obshchei Khim.* **A5** 1195 (1935); *C.A.* **30** 1176 (1936)
- 7) N.A. Sørensen, J. Stene, *Ann.* **549** 80 (1941)
- 8) D. Holme, N.A. Sørensen, *Acta Chem. Scand.* **8** 280 (1954)
- 9) K.S. Baalsrud, D. Holme, M. Nestvold, J. Pliva, J.S. Sørensen, N.A. Sørensen, *ibid.* **6** 883 (1952)
- 10) K. Stavholt, N.A. Sørensen, *ibid.* **4** 1567 (1950)
- 11) J.S. Sørensen, T. Bruun, D. Holme, N.A. Sørensen, *ibid.* **8** 26 (1954)
- 12) J.S. Sørensen, D. Holme, E.T. Borlaug, N.A. Sørensen, *ibid.* **8** 1769 (1954)
- 13) J.S. Sørensen, N.A. Sørensen, *ibid.* **8** 1741 (1954)
- 14) E.R.H. Jones, J.M. Thompson, M.C. Whiting, *ibid.* **8** 1944 (1954)
- 15) E.R.H. Jones, L. Skattebøl, M.C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1958** 1054
- 16) J.S. Sørensen, N.A. Sørensen, *Acta Chem. Scand.* **12** 756 (1958)
- 17) J.S. Sørensen, N.A. Sørensen, *ibid.* **12** 765 (1958)
- 18) D. Holme, N.A. Sørensen, *ibid.* **8** 34 (1954)
- 19) N.A. Sørensen, *Proc. Chem. Soc.* **1961** 98
- 20) J.S. Sørensen, N.A. Sørensen, *Acta Chem. Scand.* **8** 1763 (1954)
- 21) F. Bohlmann, H.J. Mannhardt, H.G. Viehe, *Chem. Ber.* **88** 361 (1955)
- 22) E.R.H. Jones, *Proc. Chem. Soc.* **1960** 199
- 23) 西村, 広瀬, 日化 **83** 767 (1962)
- 24) A.J. Birch, "A.R. Todd, *Perspectives in Organic Chemistry*" P. 134, Interscience
- 25) L. Skattebøl, N.A. Sørensen, *Acta Chem. Scand.* **13** 2101 (1959)
- 26) F. Bohlmann, W. Sucrow, H. Jastrow, H.-J. Koch, *Chem. Ber.* **94** 3179 (1961)
- 27) 有馬, 岡本, 日化 **51** 780 (1930)
- 28) W. Treibs, *Chem. Ber.* **80** 97 (1947)
- 29) 原田, 日化 **75** 727 (1954)
- 30) J. Cymerman-Craig, E.G. Davis, J.S. Lake, *J. Chem. Soc.* **1954** 1874
- 31) 原田, 日化 **78** 415, 1031 (1957)
- 32) J. Cymerman-Craig, R.E. Lack, W. Treibs, *Chem. & Ind.* **1959** 952
- 33) V.P. Gol'mov, N.M. Afanas'ev, *Zhur. Obshchei Khim.* **27** 1698 (1957); *C.A.* **52** 3704 (1958)
- 34) 今井, 栗誌 **76** 405 (1956); 今井, 池田, 田中, 菅原, 栗誌 **76** 397, 400 (1956)
- 35) 原田, 野口, 杉山, 一宮, 岡田, 日化 **81** 654, 658 (1960)
- 36) F. Bohlmann, K.-M. Kleine, *Chem. Ber.* **95** 39, 602 (1962); F. Bohlmann, P. Herbst, I. Dohrmann, *ibid.* **96** 226 (1963)
- 37) J.D. Bu'Lock, H. Gregory, *Biochem. J.* **72** 322 (1959)

- 38) M. Anchel, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 1588 (1952); **75** 4621 (1953)
- 39) P.J. Ashworth, E.R.H. Jones, G.H. Mansfield, K. Schlögl, J.M. Tompson, M.C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1958** 950
- 40) J.N. Gardner, G. Lowe, G. Read, *J. Chem. Soc.* **1961** 1532
- 41) F. Bohlmann, P. Herbst, *Chem. Ber.* **91** 1631 (1958); F. Bohlmann, S. Postulka, J. Ruhnke, *ibid.* **91** 1642 (1958)
- 42) F. Bohlmann, Ch. Arndt, H. Bornowski, K-M. Kleine, *ibid.* **95** 1315 (1962)
- 43) F. Bohlmann, Ch. Arndt, H. Bornowski, H. Jastrow, K-M. Kleine, *ibid.* **95** 1320 (1962)
- 44) F. Bohlmann, Ch. Arndt, H. Bornowski, *ibid.* **93** 1937 (1960)
- 45) F. Bohlmann, P. Herbst, Ch. Arndt, H. Schönowski, H. Gleinig, *ibid.* **94** 3193 (1961)
- 46) F. Bohlmann, H. Bornowski, P. Herbst, *ibid.* **93** 1931 (1960)
- 47) F. Bohlmann, H. Jastrow, *ibid.* **95** 2939 (1962)
- 48) 参考文献: 中川, 有合化 **19** 2 (1961); 文献 22)
- 49) F. Bohlmann, H. Jastrow, *Chem. Ber.* **95** 1742 (1962)
- 50) E.R.H. Jones, J.S. Stephenson, *J. Chem. Soc.* **1959** 2197; E.R.H. Jones, J.S. Stephenson, W.B. Turner, M.C. Whiting, *ibid.* **1963** 2048
- 51) I.M. Heilbron, E.R.H. Jones et al., *ibid.* **1946** 54; **1947** 1586
- 52) 吉岡, 高橋, ヒキノ, 佐々木, 薬誌 **80** 1564 (1960); I. Yoshioka, H. Hikino, Y. Sasaki, *Chem. Pharm. Bull.* **8** 949, 952, 957 (1960)
- 53) F. Bohlmann, K-M. Kleine, *Chem. Ber.* **96** 588 (1963)
- 54) F. Bohlmann, H. Bornowski, H. Schönowsky, *ibid.* **95** 1733 (1962)
- 55) L. Zechmeister, J.W. Sease, *J. Am. Chem. Soc.* **69** 273 (1947)
- 56) F. Challenger, J.L. Holmes, *J. Chem. Soc.* **1953** 1837
- 57) J.H. Birkinshaw, *Biochem. J.* **60** 255 (1955)
- 58) E. Guddal, N.A. Sørensen, *Acta Chem. Scand.* **13** 1185 (1959)
- 59) F. Bohlmann, K-M. Kleine, H. Bornowski, *Chem. Ber.* **95** 2934 (1962)
- 60) F. Bohlmann, P. Herbst, *ibid.* **95** 2945 (1962)
- 61) J.H. Uhlenbroek, J.D. Bijloo, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas.* **77** 1004 (1958); **78** 382 (1959)
- 62) W.D. Celmer, I.A. Solomons, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 1870, 2245, 3838 (1952); **75** 1372, 3430 (1953)
- 63) J.D. Bu'Lock, E.R.H. Jones et al., *J. Chem. Soc.* **1955** 4270; **1957** 1097; J.D. Bu'Lock, H. Gregory, *ibid.* **1960** 2280; E.R.H. Jones, J.B. Jones, L. Skattebøl, M.C. Whiting, *ibid.* **1960** 3489
- 64) G. Bendz, *Arkiv. Kemi* **14** 305, 475 (1959); **15** 131 (1959)
- 65) E.R.H. Jones, P.R. Leeming, W.A. Remers, *J. Chem. Soc.* **1960** 2257
- 66) J. Cymerman-Craig, M. Moyle, *Proc. Chem. Soc.* **1962** 149
- 67) M. Nakagawa, G. Nakaminami, F. Ogura, H. Ono, *Bull. Chem. Soc. Japan* **35** 1485, 1488 (1962); G. Nakaminami, *ibid.* **35** 1629 (1962)
- 68) J. Cymerman-Craig, M. Moyle, *Proc. Chem. Soc.* **1963** 56
- 69) 参考文献: P.K. Stumpf, *Ann. Rev. Biochem.* **29** 261 (1960)
- 70) J.D. Bu'Lock, H.M. Smalley, *Proc. Chem. Soc.* **1961** 209; J.D. Bu'Lock, H.M. Smalley, G.N. Smith, *J. Biol. Chem.* **237** 1778 (1962)
- 71) E.R.H. Jones, *Chem. and Eng. News* **39** No. 12, 46 (1961)
- 72) I. Fleming, J. Harley-Mason, *Proc. Chem. Soc.* **1961** 245
- 73) J.D. Bu'Lock, H.M. Smalley, *J. Chem. Soc.* **1962** 4662
- 74) A. Arnaud, *Compt. rend.* **114** 79 (1892); **134** 473 (1902)
- 75) A. Castille, *Ann.* **543** 104 (1939)
- 76) H.P. Kaufmann, J. Baltes, H. Büter, *Ber.* **70** 903 (1937); J.P. Riley, *J. Chem. Soc.* **1951** 1346
- 77) S.P. Lighthelm, H.M. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **72** 1868 (1950)
- 78) H.H. Hatt, A.C.K. Triffett, P.C. Wailes, *Austral. J. Chem.* **13** 488 (1960)
- 79) H.H. Hatt, A.C.K. Triffett, P.C. Wailes, *ibid.* **12** 190 (1959)
- 80) S.P. Lighthelm, *Chem. & Ind.* **1954** 249
- 81) E.F.L.J. Anet, B. Lythgo, M.H. Silk, S. Tripett, *J. Chem. Soc.* **1953** 309
- 82) F. Bohlmann, Ch. Arndt, H. Bornowski, K-M. Kleine, *Chem. Ber.* **94** 958 (1961)
- 83) F. Bohlmann, Ch. Arndt, H. Bornowski, P. Herbst, *ibid.* **93** 981 (1960)