

【122】

氏名	畑 中 顯 和 はた なか あき かず
学位の種類	農 学 博 士
学位記番号	農 博 第 3 3 号
学位授与の日付	昭 和 37 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	農 学 研 究 科 農 芸 化 学 専 攻
学位論文題目	<b>Blätteralkohole und Blätteraldehyde</b> (青葉アルコールおよび青葉アルデヒド)
	(主 査)
論文調査委員	教 授 中 島 稔 教 授 三 井 哲 夫 教 授 小 野 寺 幸 之 進

論 文 内 容 の 要 旨

2-trans-Hexen-1-al および 3-cis-Hexen-1-ol は広く植物生葉中に存在し、新鮮な「青葉のかおり」をもっているためそれぞれ青葉アルデヒドおよび青葉アルコールと名づけられた。このアルコールはジャスモンやキュウリアルコールなどの興味ある香気物質と関連した構造を有するので、古くから香料化学や植物生理学の立場から研究されてきたが、最近野菜ゾウ虫やカイコの幼虫などを誘引する性質をもっていることが明らかになったので、これらの物質は植物生理のみならず昆虫生理に関しても大変重要な物質となった。しかしこれらの物質についてはその性質や合成法などに不明な点が多いので著者はそれらの点を明らかにするために本研究を行なったのであって、本論文はその成果を5章にまとめたものである。

青葉アルコールの合成：3-Hexen-1-ol には cis と trans の2立体異性体が存在するが、いわゆる青葉アルコールは cis 体である。現在までの合成法はその収率も悪く、また相当量の trans 体が混在して純粋な cis 体を得ることができなかった。そこで著者はアセチレンから出発して通算56%の好収率で3-Hexen-1-ol を得ることに成功し、さらに接触還元触媒について種々検討した結果、酢酸鉛を添加した Pd-CaCO<sub>3</sub> を用いて常温で水素添加すると 3-cis-Hexen-1-ol の純品が得られることを明らかにした。また 2-, 4-, および 5-Hexen-1-ol をすべてアセチレンから好収率で合成し、おのおのについて接触還元または Na 還元して相当する en-ol の七つの幾何異性体全部を純粋に合成し、その諸性質を青葉アルコールのそれと比較した。

天然青葉アルコール中に存在する 3-trans-Hexen-1-ol の確認：天然青葉アルコールの幾何構造に関する問題は Stoll, 武居らによって論争されてきたが、1950年 Crombie らはその赤外線吸収スペクトルから cis 体であると結論した。著者はその赤外線吸収スペクトルと著者が合成した 3-cis- および 3-trans-Hexen-1-ol の各純品のそれと比較して Crombie らの得た天然青葉アルコール中には trans 体も混在しているとの結論に達し、さらにこれを実際に茶の生葉から単離することに成功して、天然青葉アルコール中には約5%の trans 体が含まれていることを明らかにした。

青葉アルデヒドの合成および幾何構造の決定：これまでの 2-Hexen-1-al の合成法はその収率も悪く幾何構造も不明であったので、著者は酪酸塩化物から 4 階程の反応をへて 2-trans-Hexen-1-al を通算 50% の好収率で合成することに成功し、さらに天然青葉アルデヒドがこの合成品と完全に一致することからその幾何構造は trans 型であることを証明した。

青葉アルコール類から芳香族化合物類の生成：青葉アルコールを Na の存在下 160~170°C で加熱すると沸点 240°C のオレンジのような良い香をもつ物質が得られる。著者はこの物質の種々な化学的性質や赤外線および紫外線吸収スペクトルから本物質が 2-Propyl-5-äthylbenzylalkohol であることを証明した。また本反応をその他の  $\alpha\beta$ -あるいは  $\beta\gamma$ -不飽和アルコール類に応用して、種々の核置換基をもつベンジルアルコール類を合成することに成功した。

### 論文審査の結果の要旨

青葉アルコールおよび青葉アルデヒドは多くの植物の生葉中に含まれていて、新緑の頃の「青葉のかおり」の本体をなす物質である。また最近この物質が昆虫に対し誘引作用をもつことが明らかにされ、ますますその重要性が認識されるようになった。ところがこれらの物質は 1 個の二重結合をもっているので cis と trans の 2 幾何異性体があり、天然青葉アルコールおよびアルデヒドが、それぞれいずれの幾何構造を有するかという問題は長年の間論議されてきた。本論文の著者はこの問題に関してまず合成化学の立場から研究を進め、アセチレンから出発して好収率で、しかも純粋に 3-cis-Hexen-1-ol を合成することに成功し、さらにこの合成法を用いて n-Hexen-1-ol の 7 個の異性体をすべて純粋に合成することに成功した。この著者の研究により初めてこれらアルコール類の純粋な各異性体の諸性質が明らかにされたのである。

著者はこのようにして合成した純粋の 3-cis-Hexen-1-ol の赤外線吸収スペクトルを天然青葉アルコールのそれと比較することにより、天然品には少量の trans 体が混在していることを見つけ、実際に茶生葉からガスクロマトグラフ法などを用いて約 5% の trans 体が混在していることを実証した。

また青葉アルデヒドの合成研究を行ない、収率の良い方法を発見し、天然品は 2-trans-Hexen-1-al であることを証明した。

さらに著者は青葉アルコールおよびその関連物質を Na と加熱して得た芳香をもつ化合物が種々の核置換基を有するベンジルアルコール類であることを証明したが、この  $\alpha\beta$ -あるいは  $\beta\gamma$ -不飽和アルコールから芳香族化合物をつくる反応は著者により初めて発見された反応であり、有機合成化学の立場からも大変興味ある反応である。

以上のように本研究は長年にわたって論議されてきた青葉アルコールおよびアルデヒドの幾何構造の問題に明快な解決を与え、それら化合物のすぐれた新合成法を発見し、さらにこれらの化合物から芳香族化合物をつくる新しい反応を見つけたものであって、有機化学ならびに植物化学の分野に貢献するところが大きい。

よって、本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。