

(534)

(武市) 芳香族脂肪酸の化学構造と抗菌性 (第11報)

成清酒中に生起する色調変化の原因解明の一助となした。

終りに臨み種々の試料を提供されましたK.K.本嘉納商店, 協和醗酵K.K.及び摂津酒造K.K.に感謝致します。又γ線照射の便宜をはかられた本学放射線実験所の職員及び超音波照射を許可された精密工学教室田中教授及び研究室の職員に深謝致します。

(昭和36年度日本農芸化学会, 食品の香味と色のシンポジウムで講演)

### 文 献

- 1) 吉川・田口: 本誌, **38**, 606 (1960).
- 2) 寺本・小泉: *ibid.*, **12**, 192 (1934).
- 3) 西川・佐藤: 醸協, **53**, 933 (1958).
- 4) 西川・佐藤: *ibid.*, **54**, 424 (1959).
- 5) PROCTOR, B.E.: *Advances in Food Research*, **3**, 147 (1952).
- 6) 電気殺菌研究会編: 「電気殺菌とその応用」南江堂 (1951).
- 7) 佐藤等: 醸試報, **72**, 1 (1918).
- 8) 富安: 学術協報, **5**, 317 (1930).
- 9) 小穴: 醸試報, **120**, 85 (1932).
- 10) 手塚等: 農化, **3**, 226 (1927).
- 11) 寺本等: 本誌, **31**, 23 (1953).
- 12) 寺本等: *ibid.*, **32**, 24 (1954).
- 13) 鈴木等: 醸協, **51**, 539 (1956).
- 14) 市川等: 本誌, **36**, 510 (1958).
- 15) 市川等: *ibid.*, **37**, 591 (1959).
- 16) 市川等: 大阪醸造学会第12回講演会 (1960).
- 17) 監田: 醸協, **54**, 348 (1959).
- 18) LA FUNTE, B. et al.: *Food Techn.*, **13**, 272 (1959).
- 19) 西脇: 合技報, **17**, 718 (1959).
- 20) 着色科専門部会: *ibid.*, **21**, 12 (1960).
- 21) 西巻等: *ibid.*, **21**, 26 (1960).
- 22) 着色科専門部会: *ibid.*, **23**, 31 (1961).
- 23) PROCTOR, B.E. et al.: *Advances in Food Research*, **3**, 130 (1952).
- 24) CRUICKSHANK, G.E.: *TAPPI*, **39**, 857 (1956).
- 25) 実吉: エレクトロニクス講座応用編, **1**, 204, 共立出版 (1958).
- 26) 青柳: 生産と技術, **2** (No.6), 5 (1950).
- 27) 土屋等: 名大工研報, **4**, 158 (1951).
- 28) 池田: 北大工研報, **16**, 1 (1957).
- 29) HUBBER, W.A.: *Electronisc*, **21**, 74 (1948).
- 30) HANNAN, R. S. et al.: *Nature*, **169**, 152 (1952).
- 31) LUKTON, A. et al.: *Food Techn.*, **10**, 630 (1956).
- 32) O'CONNER, R. T. et al.: *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **26**, 710 (1949).
- 33) NICKERSON, J.T.R. et al.: *Food Techn.*, **10**, 305 (1956).
- 34) WISHNETSKY, T. et al.: *ibid.*, **13**, 352 (1959).
- 35) MARKAKIS, P. et al.: *Food Research*, **24**, 520 (1959).
- 36) LAVIGNE, J.B.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **35**, 117 (1958).
- 37) DESCHREIDER, A.R. et al.: *C.A.*, **50**, 3904 (1956).
- 38) 小幡・坂村: 農化, **32**, 251 (1958).
- 39) 小幡・坂村: *ibid.*, **27**, 769 (1953).
- 40) 小幡・坂村: *ibid.*, **28**, 768 (1954).
- 41) 吉田・加藤: 日化, **75**, 106 (1954).

(昭和 36, 5, 24 受付)

## 芳香族脂肪酸の化学構造と抗菌性 (第11報)

武 市 一 孝 (徳島大学工学部)

### Studies on the Relation between the Antimicrobial Action and Chemical Structure of Aromatic Fatty Acids (XI)

Kazutaka TAKEICHI (Facult. Engin., Tokushima Univ.)

Phenyl-pentadienal-malonic acid, phenyl-hexatrienecarbonic acid and pentachlorocinnamic acid were prepared and their antimicrobial activities against yeasts, molds and bacteria were examined.

The results are summarized as follows.

(1) In the same way as reported previously, the increase both in the number of conjugated double bounds and in that of carbon atoms of a fatty acid group attached to phenyl radical enhances the strength of antimicrobial action.

(2) Concerning the relative effectiveness of phenyl pentadienal malonic acid and phenyl hexatrien carbonic acid, it is as well valid as previously reported that a mono-

basic acid is more effective than a dibasic acid.

(3) The antimicrobial activity of pentachlorocinnamic acid was remarkable against all microorganisms employed.

## 結 論

著者はさきにフェニール系-*n*-脂肪酸類<sup>1~5)</sup>並びにナフタリン系-*n*-脂肪酸類の抗菌性について考察し、側鎖の脂肪酸の炭素数の増加が或る程度迄は抗菌性の増強に役立つことを認めた。又芳香族不飽和脂肪酸の化学構造全体が共軛系になっているものが、同じ炭素数であつて且つ同型の酸類に比し抗菌力が優れていることについても報告した<sup>2, 3, 5, 6)</sup>。

今度はフェニール系不飽和脂肪酸の側鎖の炭素数を増加させると共に化学構造が共軛系になっているフェニール系トリエン酸類を合成し、それらの抗菌力がはたして今迄報告した考え方を裏付け得るか否かを検討した。

又今迄に報告したケイ皮酸の核置換化合物の抗菌力<sup>7~10)</sup>を総括した結果、それぞれ同じ核位置を置換した化合物においては総体的に陰性原子団にて置換された化合物が、陽性原子団にて置換された化合物よりも抗菌力が優れているものが多いことが認められ、且つポリハロゲンフェノール類がフェノールよりも遙かに抗菌力が優れていることが報告<sup>11)</sup>されていることなどの点よりペンタクロロケイ皮酸を合成してその抗菌力を試験したので、それらの結果について報告する。

## 実 験 の 部

### I. 薬 剤 の 製 法

#### (1) フェニールペンタジェナールマロン酸の製造<sup>12)</sup>

ベンツアルデヒド (100g) を90%エタノール (400ml) と30%苛性ソーダ溶液 (30ml) の混合液中に加え、激しく攪拌しながらこれに70%エタノール (400ml) 中に溶解させたクロトンアルデヒド (55g) を滴加する。この間温度は11°Cに保持する。反応終了後水にて希釈し、硫酸々性にするると沈澱が得られる。この沈澱をエーテルにて抽出し、抽出液は炭酸ソーダ溶液並びに水にて洗浄後芒硝にて乾燥さし、次に減圧蒸溜して157~167°C/12mmの部分を取り、再びこれを減圧蒸溜して160~162°C/12mmの部分をとる。かくして得られた淡褐色粘潤なフェニールペンタジェナール (6g) とマロン酸 (4g) とピリジン (4g) とを水浴上にて反応さし、反応終了後冷希硫酸中に投入し、析出する沈澱をエタノールにて再結晶さすと橙黄色針状晶の mp 189~190°C (文献値190°C) の目的物が得られる。元素分析の結果は次の如くである。

|        | 実 測 値 | 計 算 値 |
|--------|-------|-------|
| H..... | 4.79  | 4.95  |
| C..... | 68.90 | 68.85 |

#### (2) フェニールヘキサトリエンカルボン酸の製造<sup>13)</sup>

(1)項にて製造したフェニールペンタジェナールマロン酸に約2倍量の無水酢酸を加え、120~130°Cに加熱して脱炭酸を行ない、次に水及びエーテルにて処理した後、希酢酸次にベンゼンにて再結晶すると淡黄色のmp188.5~189°C (文献値189°C) の目的物が得られる。元素分析の結果は次の如くである。

|        | 実 測 値 | 計 算 値 |
|--------|-------|-------|
| H..... | 5.81  | 6.00  |
| C..... | 77.76 | 78.01 |

#### (3) ペンタクロロケイ皮酸の製造<sup>14,15)</sup>

トルオール (46g) 中に無水塩化アルミニウム (3g) を懸濁さし、それに塩化スルフリル (405g) と塩化硫黄 (4.05g) との混合液を滴加し、最初は25~30°Cにて、その後温度が降下し始めた時徐々に温度を上昇させて還流温度において維持すると完全に固化するに至る。この固化物より過剰の塩素化剤を水流ポンプにて除去した後、水を加えて塩化アルミニウムを分解さし、濾過後トリクロロエチレンにて結晶化し更に四塩化炭素にて再結晶するとペンタクロロトルオールが得られる。このペンタクロロトルオールを225°Cにて塩素ガスにて塩素化し、次に減圧蒸溜して175~180°C/11mmの部分を集めエタノールにて再結晶するとペンタクロロベンザールクロライドが得られる。このペンタクロロベンザールクロライドを95%硫酸にて加水分解してペンタクロロベンツアルデ

(536)

(武市) 芳香族脂肪酸の化学構造と抗菌性 (第11報)

ヒドを製し、このペンタクロロベンツアルデヒド (3.8g) に酢酸ソーダ (1.1g) と無水酢酸 (4.7g) を加え 170 ~ 180°C にて約 60 時間反応さし、出来たペンタクロロケイ皮酸をベンゼンより再結晶したものは、mp 232 ~ 233°C (文献値 233°C) の白色粉末である。元素分析の結果は次の如くである。

|         | 実 測 値 | 計 算 値 |
|---------|-------|-------|
| H.....  | 0.69  | 0.62  |
| C.....  | 33.71 | 33.80 |
| Cl..... | 55.81 | 55.55 |

## II. 供 試 微 生 物

本実験に使用した微生物は前報同様<sup>1)</sup> 酵母菌としては日本醸造協会清酒酵母 6 号菌並びに *Saccharomyces formosensis* (396号菌)、糸状菌としては *Aspergillus awamori* var *fumeus* AF-1 並びに *Rhizopus japonicus*, 細菌としては *Bacillus subtilis* 並びに *Lactobacillus delbrücki* の 6 菌株である。

## III. 培 養 基

培養基としては前報<sup>1)</sup> 同様酵母菌並びに糸状菌用として HENNEBERG の培地を、細菌用としては加糖ブイヨン培地を使用し、抗菌性試験にはそれぞれの 2% 寒天培地を作つて実験に供した。

## IV. 実 験 方 法

抗菌性試験は前報<sup>1)</sup> 同様それぞれの薬剤のエタノール溶液を所期の濃度  $\left(\frac{\text{mole}}{\text{L}}\right)$  となるようにそれぞれの寒天培地に添加し、1 回殺菌して試験に供した。

供試微生物は酵母菌並びに細菌はそれぞれ 24 時間前培養したもの、糸状菌は 1 週間前培養して着生した胞子を懸濁させたもの 1 白金耳宛接種し、酵母菌並びに糸状菌は 30°C、細菌は 37°C にて培養した。

## 実験結果及び考察

### I. フェニール系トリエン酸類の抗菌性試験並びに類縁化合物との抗菌力の比較

フェニールペンタジエンアルマロン酸並びにフェニールヘキサトリエンカルボン酸を合成し、それらの抗菌性試験を行なつた結果は第 1 表の如くで、培地の pH は HENNEBERG の培地は 5.4, 加糖ブイヨン培地は 5.2 にて試験に供した。

本実験結果より明らかな如くフェニールヘキサトリエンカルボン酸とこの酸の  $\alpha$ -位にカルボキシル基を導入した形のフェニールペンタジエンアルマロン酸との抗菌力の間には供試微生物全般にわたり前者の方が遙かに活性の大きいことが認められた。

この点に関しては先報<sup>2, 3)</sup> でも報告した如く一塩基酸の抗菌力が二塩基酸のそれよりも勝っていることと軌を一にするものと思われる。

著者は緒論において述べた如く、芳香族不飽和脂肪酸においては、化学構造全体が共軛系となつていて且つ側鎖の炭素数が或る程度迄多いものの方が抗菌力が強大になるという考えのもとに本実験を行なつたのであるが、ここに今迄に報告<sup>1~4)</sup> した類縁化合物との抗菌力を比較してみる。

第 2 表はケイ皮酸、シンナメニールアクリル酸、フェニールヘキサトリエンカルボン酸並びにそれぞれに対応する飽和酸の抗菌力を比較したものである。

本表から酵母菌に対する抗菌力は、側鎖の炭素数の増加により明らかに増強されることが認められる。しかし側鎖の脂肪酸が飽和酸であるのと不飽和酸であるのとでは、側鎖の炭素数が少ない間是不飽和酸の方が優つていられるけれども、側鎖の炭素数が 7 になつた 5-フェニールエナント酸とフェニールヘキサトリエンカルボン酸との間には余り大差は認められない。従つて酵母菌に対する芳香族脂肪酸の抗菌性には、薬剤の不飽和度よりも側鎖の炭素数がより大きく影響するものと思われる。

糸状菌に対する抗菌力についても酵母菌の場合と類似的で、抗菌力は炭素数の増加に伴い増大し、且つ側鎖の炭素数が少ない間是不飽和酸の方が飽和酸よりも強力であるが、側鎖の炭素数が 7 になると不飽和酸と飽和酸との間には大差が認められない。

細菌類に対する抗菌力は、側鎖の炭素数の増加が著しく影響し、且つ不飽和酸であることの影響も著しく強いことが認められた。

[illegible]

(538)

(武市) 芳香族脂肪酸の化学構造と抗菌性 (第11報)

第 2 表

| 薬 剂 名                            | 酵 母 日 数                 |   |   |    | 絲 状 菌 類      |    |   |   | 細 菌 類         |    |    |    |               |   |   |    |                 |    |   |   |   |    |    |    |
|----------------------------------|-------------------------|---|---|----|--------------|----|---|---|---------------|----|----|----|---------------|---|---|----|-----------------|----|---|---|---|----|----|----|
|                                  | Sac. form.<br>(No. 396) |   |   |    | Asp. avamori |    |   |   | Rh. japonicus |    |    |    | Bac. subtilis |   |   |    | Lact. delbrücki |    |   |   |   |    |    |    |
|                                  | Kyokai No. 6            |   |   |    |              |    |   |   |               |    |    |    |               |   |   |    |                 |    |   |   |   |    |    |    |
|                                  | 1                       | 3 | 5 | 10 | 15           | 20 | 1 | 3 | 5             | 10 | 15 | 20 | 1             | 3 | 5 | 10 | 15              | 20 | 1 | 3 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| Cinnamic acid                    | 1/250                   | + | + | +  | +            | +  | + | + | +             | +  | +  | +  | +             | + | + | +  | +               | +  | + | + | + | +  | +  | +  |
|                                  | 1/500                   | + | + | +  | +            | +  | + | + | +             | +  | +  | +  | +             | + | + | +  | +               | +  | + | + | + | +  | +  | +  |
|                                  | 1/1000                  | + | + | +  | +            | +  | + | + | +             | +  | +  | +  | +             | + | + | +  | +               | +  | + | + | + | +  | +  | +  |
|                                  |                         | + | + | +  | +            | +  | + | + | +             | +  | +  | +  | +             | + | + | +  | +               | +  | + | + | + | +  | +  | +  |
| β-Phenyl propionic acid          | 1/100                   | + | + | +  | +            | +  | + | + | +             | +  | +  | +  | +             | + | + | +  | +               | +  | + | + | + | +  | +  | +  |
|                                  | 1/250                   | + | + | +  | +            | +  | + | + | +             | +  | +  | +  | +             | + | + | +  | +               | +  | + | + | + | +  | +  | +  |
|                                  | 1/500                   | + | + | +  | +            | +  | + | + | +             | +  | +  | +  | +             | + | + | +  | +               | +  | + | + | + | +  | +  | +  |
|                                  | 1/1000                  | + | + | +  | +            | +  | + | + | +             | +  | +  | +  | +             | + | + | +  | +               | +  | + | + | + | +  | +  | +  |
| Cinnameryl acrylic acid          | 1/500                   | + | + | +  | +            | +  | + | + | +             | +  | +  | +  | +             | + | + | +  | +               | +  | + | + | + | +  | +  | +  |
|                                  | 1/1000                  | + | + | +  | +            | +  | + | + | +             | +  | +  | +  | +             | + | + | +  | +               | +  | + | + | + | +  | +  | +  |
|                                  | 1/1500                  | + | + | +  | +            | +  | + | + | +             | +  | +  | +  | +             | + | + | +  | +               | +  | + | + | + | +  | +  | +  |
|                                  | 1/2000                  | + | + | +  | +            | +  | + | + | +             | +  | +  | +  | +             | + | + | +  | +               | +  | + | + | + | +  | +  | +  |
| δ-Phenyl- <i>n</i> -valeric acid | 1/250                   | + | + | +  | +            | +  | + | + | +             | +  | +  | +  | +             | + | + | +  | +               | +  | + | + | + | +  | +  | +  |
|                                  | 1/500                   | + | + | +  | +            | +  | + | + | +             | +  | +  | +  | +             | + | + | +  | +               | +  | + | + | + | +  | +  | +  |
|                                  | 1/1000                  | + | + | +  | +            | +  | + | + | +             | +  | +  | +  | +             | + | + | +  | +               | +  | + | + | + | +  | +  | +  |
|                                  |                         | + | + | +  | +            | +  | + | + | +             | +  | +  | +  | +             | + | + | +  | +               | +  | + | + | + | +  | +  | +  |
| Phenyl hexatrien carbonic acid   | 1/500                   | + | + | +  | +            | +  | + | + | +             | +  | +  | +  | +             | + | + | +  | +               | +  | + | + | + | +  | +  | +  |
|                                  | 1/1000                  | + | + | +  | +            | +  | + | + | +             | +  | +  | +  | +             | + | + | +  | +               | +  | + | + | + | +  | +  | +  |
|                                  | 1/1500                  | + | + | +  | +            | +  | + | + | +             | +  | +  | +  | +             | + | + | +  | +               | +  | + | + | + | +  | +  | +  |
|                                  | 1/2000                  | + | + | +  | +            | +  | + | + | +             | +  | +  | +  | +             | + | + | +  | +               | +  | + | + | + | +  | +  | +  |
|                                  | 1/3000                  | + | + | +  | +            | +  | + | + | +             | +  | +  | +  | +             | + | + | +  | +               | +  | + | + | + | +  | +  | +  |
|                                  | 1/4000                  | + | + | +  | +            | +  | + | + | +             | +  | +  | +  | +             | + | + | +  | +               | +  | + | + | + | +  | +  | +  |
|                                  | 1/15000                 | + | + | +  | +            | +  | + | + | +             | +  | +  | +  | +             | + | + | +  | +               | +  | + | + | + | +  | +  | +  |
| ζ-Phenyl enanthic acid           | 1/20000                 | + | + | +  | +            | +  | + | + | +             | +  | +  | +  | +             | + | + | +  | +               | +  | + | + | + | +  | +  | +  |
|                                  | 1/500                   | + | + | +  | +            | +  | + | + | +             | +  | +  | +  | +             | + | + | +  | +               | +  | + | + | + | +  | +  | +  |
|                                  | 1/1000                  | + | + | +  | +            | +  | + | + | +             | +  | +  | +  | +             | + | + | +  | +               | +  | + | + | + | +  | +  | +  |
|                                  | 1/1500                  | + | + | +  | +            | +  | + | + | +             | +  | +  | +  | +             | + | + | +  | +               | +  | + | + | + | +  | +  | +  |
|                                  | 1/2000                  | + | + | +  | +            | +  | + | + | +             | +  | +  | +  | +             | + | + | +  | +               | +  | + | + | + | +  | +  | +  |
|                                  | 1/3000                  | + | + | +  | +            | +  | + | + | +             | +  | +  | +  | +             | + | + | +  | +               | +  | + | + | + | +  | +  | +  |

第3表はフェニールペンタジェナールマロン酸とフェニールブチンジカルボン酸の抗菌力を比較したものである。

第 3 表

| 薬 剂 名                           | 酵 母 菌 類      |              |                      |              | 糸 状 菌 類      |              |               |              | 細 菌 類       |              |                 |              |
|---------------------------------|--------------|--------------|----------------------|--------------|--------------|--------------|---------------|--------------|-------------|--------------|-----------------|--------------|
|                                 | Kyokai No. 6 |              | Sac. form. (No. 396) |              | Aph. anamori |              | Rh. japonicus |              | B. subtilis |              | Lact. delbrücki |              |
|                                 | 培養日数         | 稀釈度 (mole/L) | 培養日数                 | 稀釈度 (mole/L) | 培養日数         | 稀釈度 (mole/L) | 培養日数          | 稀釈度 (mole/L) | 培養日数        | 稀釈度 (mole/L) | 培養日数            | 稀釈度 (mole/L) |
| Phenyl-butin dicarboxylic acid  | 1            | 1/100        | 1                    | 1/100        | 1            | 1/100        | 1             | 1/100        | 1           | 1/100        | 1               | 1/100        |
|                                 | 3            | 1/250        | 3                    | 1/250        | 3            | 1/250        | 3             | 1/250        | 3           | 1/250        | 3               | 1/250        |
|                                 | 5            | 1/500        | 5                    | 1/500        | 5            | 1/500        | 5             | 1/500        | 5           | 1/500        | 5               | 1/500        |
|                                 | 10           | 1/1000       | 10                   | 1/1000       | 10           | 1/1000       | 10            | 1/1000       | 10          | 1/1000       | 10              | 1/1000       |
|                                 | 15           | 1/2000       | 15                   | 1/2000       | 15           | 1/2000       | 15            | 1/2000       | 15          | 1/2000       | 15              | 1/2000       |
|                                 | 20           | 1/3000       | 20                   | 1/3000       | 20           | 1/3000       | 20            | 1/3000       | 20          | 1/3000       | 20              | 1/3000       |
| Phenyl pentadienal malonic acid | 1            | 1/100        | 1                    | 1/100        | 1            | 1/100        | 1             | 1/100        | 1           | 1/100        | 1               | 1/100        |
|                                 | 3            | 1/250        | 3                    | 1/250        | 3            | 1/250        | 3             | 1/250        | 3           | 1/250        | 3               | 1/250        |
|                                 | 5            | 1/500        | 5                    | 1/500        | 5            | 1/500        | 5             | 1/500        | 5           | 1/500        | 5               | 1/500        |
|                                 | 10           | 1/1000       | 10                   | 1/1000       | 10           | 1/1000       | 10            | 1/1000       | 10          | 1/1000       | 10              | 1/1000       |
|                                 | 15           | 1/2000       | 15                   | 1/2000       | 15           | 1/2000       | 15            | 1/2000       | 15          | 1/2000       | 15              | 1/2000       |
|                                 | 20           | 1/3000       | 20                   | 1/3000       | 20           | 1/3000       | 20            | 1/3000       | 20          | 1/3000       | 20              | 1/3000       |

る。

本表の結果からも芳香族不飽和酸の側鎖の炭素数の増加並びに共軛系の増加は供試微生物全般にわたり抗菌力増強に役立つことが認められ、特に細菌に対する抗菌力に及ぼす影響の著しいことが認められた。

## II. ペンタクロロケイ皮酸の抗菌性試験

ペンタクロロケイ皮酸の抗菌性試験を行なった結果が第4表である。本実験に用いた HENNEBERG の培地はpH 5.0, 加糖ブイオン培地の pH は4.8で試験に供した。

本実験結果よりペンタクロロケイ皮酸は供試微生物全般にわたり強力な抗菌力を有し、特に細菌に対しては効力があることを認めた。

なおケイ皮酸の核に塩素を置換導入した化合物の抗菌性については先報<sup>8, 10)</sup>において報告したが、その結果モノクロロケイ皮酸の中ではm-化合物が最も効力があり、二置換体では2,4-ジクロロケイ皮酸のみしか試験していないので結論的なことは述べられないが、少なくとも細菌に対する抗菌力はモノクロロケイ皮酸類よりも増大することが認められたので、これらの化合物とペンタクロロケイ皮酸の抗菌力を第4表にて比較した。

この結果より塩素にて核置換したケイ皮酸誘導体の場合もフェノールの場合と同様、塩素の数が抗菌力増強に有効であることを認めた。

## 要 約

フェニールペンタジェナールマロン酸、フェニールヘキサトリエンカルボン酸並びにペンタクロロケイ皮酸を合成し、それらの抗菌力を酵母菌、糸状菌並びに細菌各2株を用いて比較した結果

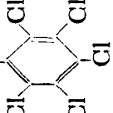
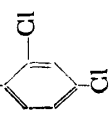
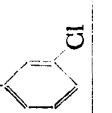
(1) 従来の実験結果と同様、芳香族脂肪酸の側鎖の炭素数の増加並びに共軛系の増加は抗菌力増強に有効であることを確認した。

(2) フェニールペンタジェナールマロン酸とフェニールヘキサトリエンカルボン酸

(540)

(武市) 芳香族脂肪酸の化学構造と抗菌性 (第11報)

第 4 表

| 薬 剂 名  | 菌 名  |   | 母 菌 類                |    |    |    |   |   | 綜 状          |    |    |    |   |   | 菌 類           |    |    |    |   |   |             |    |    |    |   |   |                  |    |    |    |  |  |
|--|------|---|----------------------|----|----|----|---|---|--------------|----|----|----|---|---|---------------|----|----|----|---|---|-------------|----|----|----|---|---|------------------|----|----|----|--|--|
|  | 培養日数 |   | Sac. form. (No. 396) |    |    |    |   |   | Asp. awamori |    |    |    |   |   | Rh. japonicus |    |    |    |   |   | B. subtilis |    |    |    |   |   | Lact. delbrückii |    |    |    |  |  |
|  | 1    | 3 | 5                    | 10 | 15 | 20 | 1 | 3 | 5            | 10 | 15 | 20 | 1 | 3 | 5             | 10 | 15 | 20 | 1 | 3 | 5           | 10 | 15 | 20 | 1 | 3 | 5                | 10 | 15 | 20 |  |  |
| Penta-chloro cinnamic acid<br>G = C—COOH<br>  | 1    | 3 | 5                    | 10 | 15 | 20 | 1 | 3 | 5            | 10 | 15 | 20 | 1 | 3 | 5             | 10 | 15 | 20 | 1 | 3 | 5           | 10 | 15 | 20 | 1 | 3 | 5                | 10 | 15 | 20 |  |  |
|  | —    | — | —                    | —  | —  | —  | — | — | —            | —  | —  | —  | — | — | —             | —  | —  | —  | — | — | —           | —  | —  | —  | — | — | —                | —  | —  | —  |  |  |
|  | —    | — | —                    | —  | —  | —  | — | — | —            | —  | —  | —  | — | — | —             | —  | —  | —  | — | — | —           | —  | —  | —  | — | — | —                | —  | —  | —  |  |  |
|  | —    | — | —                    | —  | —  | —  | — | — | —            | —  | —  | —  | — | — | —             | —  | —  | —  | — | — | —           | —  | —  | —  | — | — | —                | —  | —  | —  |  |  |
|  | —    | — | —                    | —  | —  | —  | — | — | —            | —  | —  | —  | — | — | —             | —  | —  | —  | — | — | —           | —  | —  | —  | — | — | —                | —  | —  | —  |  |  |
| 2,4-Dichloro cinnamic acid<br>G = C—COOH<br> | 1    | 3 | 5                    | 10 | 15 | 20 | 1 | 3 | 5            | 10 | 15 | 20 | 1 | 3 | 5             | 10 | 15 | 20 | 1 | 3 | 5           | 10 | 15 | 20 | 1 | 3 | 5                | 10 | 15 | 20 |  |  |
|  | —    | + | +                    | +  | +  | +  | — | — | —            | —  | —  | —  | — | — | —             | —  | —  | —  | — | — | —           | —  | —  | —  | — | — | —                | —  | —  | —  |  |  |
|  | —    | — | —                    | —  | —  | —  | — | — | —            | —  | —  | —  | — | — | —             | —  | —  | —  | — | — | —           | —  | —  | —  | — | — | —                | —  | —  | —  |  |  |
|  | —    | — | —                    | —  | —  | —  | — | — | —            | —  | —  | —  | — | — | —             | —  | —  | —  | — | — | —           | —  | —  | —  | — | — | —                | —  | —  | —  |  |  |
|  | —    | — | —                    | —  | —  | —  | — | — | —            | —  | —  | —  | — | — | —             | —  | —  | —  | — | — | —           | —  | —  | —  | — | — | —                | —  | —  | —  |  |  |
| m-Chloro-cinnamic acid<br>G = C—COOH<br>    | 1    | 3 | 5                    | 10 | 15 | 20 | 1 | 3 | 5            | 10 | 15 | 20 | 1 | 3 | 5             | 10 | 15 | 20 | 1 | 3 | 5           | 10 | 15 | 20 | 1 | 3 | 5                | 10 | 15 | 20 |  |  |
|  | —    | — | —                    | —  | —  | —  | — | — | —            | —  | —  | —  | — | — | —             | —  | —  | —  | — | — | —           | —  | —  | —  | — | — | —                | —  | —  | —  |  |  |
|  | —    | — | —                    | —  | —  | —  | — | — | —            | —  | —  | —  | — | — | —             | —  | —  | —  | — | — | —           | —  | —  | —  | — | — | —                | —  | —  | —  |  |  |
|  | —    | — | —                    | —  | —  | —  | — | — | —            | —  | —  | —  | — | — | —             | —  | —  | —  | — | — | —           | —  | —  | —  | — | — | —                | —  | —  | —  |  |  |
|  | —    | — | —                    | —  | —  | —  | — | — | —            | —  | —  | —  | — | — | —             | —  | —  | —  | — | — | —           | —  | —  | —  | — | — | —                | —  | —  | —  |  |  |
| 対 照  | +    | + | +                    | +  | +  | +  | + | + | +            | +  | +  | +  | + | + | +             | +  | +  | +  | + | + | +           | +  | +  | +  | + | + | +                | +  | +  | +  |  |  |

の抗菌力を比較した結果, さきに報告した結果と同様一塩基酸の方が二塩基酸よりも抗菌力の大きいことを認めた。

(3) ペンタクロロケイ皮酸の抗菌力は供試微生物全般にわたり強力であることを知った。

本報告を行なうにあたり御懇篤なる御指導並びに御校閲を賜った大阪大学照井教授並びに寺本教授に謝意を表します。

### 文 献

- 1) 武市: 本誌, **38**, 99 (1960).      2) 武市: 本誌, **38**, 106 (1960).      3) 武市: 本誌, **38**, 167 (1960).
  - 4) 武市: 本誌, **38**, 224 (1960).      5) 武市, 其他: 本誌, **38**, 251 (1960).      6) 武市: 本誌, **38**, 313 (1960).
  - 7) 武市: 本誌, **38**, 431 (1960).      8) 武市: 本誌, **38**, 539 (1960).      9) 武市: 本誌, **38**, 602 (1960).
  - 10) 武市: 本誌, **39**, 25 (1961).      11) MAHAPATRA, G.N.: *Nature*, **177**, 4516 (1956).
  - 12) KUHN, R. et al.: *Helv. Chim. Acta.*, **12**, 496 (1929).      13) VORLÄNDER, D. et al.: *Ber.*, **62**, 549 (1929).
  - 14) LOCK, G.: *Ber.*, **72**, 300 (1939).      15) ROSS, et al.: *J. org. Chem.*, **25**, 2103 (1960).
- (昭和 36, 6, 1 受付)

## 忽布及び麦酒苦味質に関する研究

(第1報) Chromatostrip 法による忽布非結晶性苦味質の分画

橋 本 宏・黒 岩 芳 郎 (麒麟麦酒株式会社研究所)

### Studies on the Bitter Substances of Hops and Beer (I) Fractionation of Non-crystalline Bitter Substances of Hops by the Chromatostrip Method

Hiroshi HASHIMOTO and Yoshiro KUROIWA (Res. Labs. of Kirin Brewery Co., Ltd.)

A new chromatographic technique using a glass strip coated with silica gel was applied to the fractionation of non-crystalline hop bitter substances. The chromatogram obtained by this method revealed that the oxidation products of lupulone gave five fractions other than lupulone ( $L_2$ ): they were named  $L_1$ ,  $L_3$ ,  $L_4$ ,  $L_5$  and  $L_6$  in due order of  $R_f$  value on the chromatostrip. There appeared four fractions,  $H_2$ ,  $H_3$ ,  $H_4$  and  $H_5$  other than original humulone ( $H_1$ ) in the case where the oxidation of humulone occurred.

Lupuloxinic acid and lupulenol were not produced by the autoxidation of lupulone crystals, and  $\delta$ -resin was produced from humulone crystals by oxidation. It was also recognized that  $\delta$ -resin was composed not of a single substance but of three components,  $H_3$ ,  $H_4$  and  $H_5$ .

Humulone crystals were shown to be more stable to heat than lupulone crystals.

### 緒 言

忽布の苦味質は結晶性であり, その主要成分である Humulone 並びに Lupulone と, それに由来する酸化分解物としての非結晶性苦味質とによつて構成されている。結晶性苦味質即ち Humulone 及び Lupulone に関しては, 古くから研究の対象とされその構造或は同族体の存在についても近年諸種の技術の導入によつて急速に研究は進展して来た。しかし非結晶性苦味質即ち Soft resin 或は Hard resin に関しては殆んど見るべき成果はなく, 1952年 WALKER<sup>1)</sup> が Hard resin に属する新苦味質として分離した  $\delta$ -resin の報告, 或は1957年 BROHULT 等<sup>2)</sup> によつて Soft resin に属する苦味質として Hulupone と命名した新成分を逆相クロマト法で分離した報告に接するに過ぎない。