

氏名	高 行 植 こう へん しつ
学位の種類	農 学 博 士
学位記番号	農 博 第 91 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 5 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	サイクリトールより単糖類の合成に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 中島 稔 教授 小野寺幸之進 教授 深海 浩

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は環状糖アルコール類から単糖類の合成を行なった結果を論述したものである。この研究の端緒は、イノシトール誘導体を酸化してイノソース誘導体を得る目的で活性二酸化マンガンを用いたところ、水酸基がカルボニル基に酸化されるばかりでなく、炭素環に新たに酸素が加わった7員環ヘミアセタールラクトンが生成する事実を発見したことにある。著者はこのラクトンが単糖類の合成にとって好適な出発物であることに着目し、種々の環状糖アルコールより単糖類の合成を行なった。

まず、活性二酸化マンガン以外の酸化剤による上記のようなラクトン化反応の可能性を検討した結果、最初にジメチルスルホキシドとピリジニウム塩または五酸化リンなどの酸触媒によって水酸基を酸化した後、過安息香酸でさらに酸化して7員環ヘミアセタールラクトンを収率よく合成できた。

7員環ヘミアセタールラクトンは酸によって環の巻きなおしが起こり、相当するウロン酸誘導体となるので、これを還元して六炭糖誘導体を合成した。また、これにグリコール開裂反応を施した後、還元し五炭糖誘導体を合成した。

このような方法によって、それぞれ適当な立体構造を有する還状糖アルコールを出発物として、アロース、5-デオキシアロース、マンノース、アミセトースなどの六炭糖誘導体およびリボース、4-デオキシリボースなどの五炭糖誘導体の合成に成功している。

これら合成品はラセミ体であり、主として核磁気共鳴スペクトルなどの物理化学的測定結果の解析によって、その構造を確定した。また、アロウロン酸誘導体の場合には酸処理によってフラノシドからピラノシド、およびその逆の異性化が起こるといふ新しい事実をも明らかにしている。

最後に、このような単糖類の新合成方法の適用限界についても論及し、5員環状糖アルコールに適用して成功しなかった事実や、ヘミアセタールラクトンの調製の場合に酸化しようとする水酸基以外の水酸基の保護の問題など、この方法の適用範囲をさらにひろげるための問題点を明確に指摘している。

## 論文審査の結果の要旨

糖類の化学は歴史も古く、単糖類の合成についても数多くの研究がなされてきた。主としてグルコースど入手し易い糖を原料として炭素鎖の増減、あるいは水酸基の立体配座の変換などを組み合わせて目的とする糖を合成することが多く、また糖以外の原料から合成する場合には、生成した立体異性体の混合物から目的の糖を分離するはん雑さがあり、決して満足すべきものではなかった。一方、種々の立体構造のな環状糖アルコールの合成法が確立されている現在、この環状糖アルコールから単糖類へ変換する方法が開発されるならば、任意の糖を立体特異的に合成する簡便な手法を開発することになる。

著者はこのような観点から研究を開始し、環状糖アルコール誘導体の酸化によって7員環ヘミアセターラクトンを合成する経路をはじめて見つけ、酸性条件下で異性化してウロン酸とし、還元して単糖類を合成した。このようにして、適当な環状糖アルコールからアロースなど合計7種類の単糖類の合成に成功している。

この単糖類の新しい合成法はいまだ完成されたものではなく、任意の糖を随意に合成するためにはなお克服しなければならない問題点を残しているとはいえ、従来の方法にみられなかった一つの新しい合成経路の可能性を示した研究として、きわめて興味深く価値あるものであり、糖類の合成化学に寄与するところは大きい。

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。