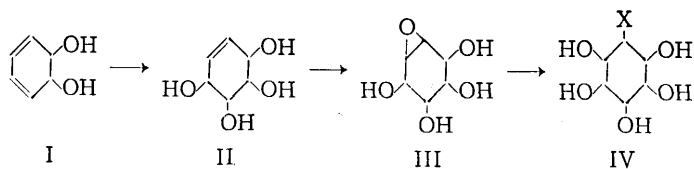


氏名	栗原紀夫
学位の種類	農学博士
学位記番号	農博第22号
学位授与の日付	昭和36年9月26日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	農学研究科農芸化学専攻
学位論文題目	Synthesis of Quercitols and Inosamines (ケルシトール類とイノサミン類の合成)
論文調査委員	(主査) 教授 中島 稔 教授 三井哲夫 教授 小野寺幸之進

論文内容の要旨

ケルシトール類やイノサミン類は植物化学ならびに生化学上大変興味ある物質群である。著者はこれら化合物の各種立体異性体を下に示す新合成法により合成し、それらの立体構造を確定することに成功したのであって、本論文はその実験結果を5章にわけてまとめたものである。



(IV_a: X=H, IV_b: X=NH₂)

著者は *cis*- および *trans*- ベンゼングリコール (I) を出発物質とし、その二重結合に一つのグリコール基を導入することによりコンドリトール (II) を合成した。*cis*- グリコール基の導入には KMnO₄, AgClO₃ と OsO₄ などの試薬を用い、*trans*- グリコール基を入れるには過安息香酸を用いた。このようにして合成した物質をクロマトグラフ法や再結晶によって精製単離し、コンドリトール A, B, C, E, F の5立体異性体を合成した。つぎにこれら各異性体に過安息香酸を作用させて6種類のコンドリトールエポキシド (III) を得た。そしてこれらのエポキシドの立体構造はつぎのようにして証明した。

まずコンドリトール A エポキシドは CH₃ONa との反応により Pinitol を与えることからその構造は明らかとなった。コンドリトール B と III のエポキシドの構造は理論的にも一つしか考えられないから自動的に決まる。コンドリトール C エポキシドには2個の立体異性体が考えられ、実際にも両者を単離することに成功した。そしてこのエポキシドは HBr との反応およびその生成物の還元反応からその構造が確定された。またコンドリトール F エポキシドはただ1個の異性体しか単離できず、その構造はアンモニアとの反応生成物の構造から証明された。

このようにして合成しその構造の明らかとなったコンドリトールエポキシドの各立体異性体に HBr を作用させてプロモデオキシイノシトールの 7 立体異性体を合成し、さらにこれを Raney ニッケルで高圧還元して 5 個のケルシトール (IVa) 異性体を合成することに成功した。このうち 4 異性体は未知の異性体であって、これでケルシトールの理論的に可能な 10 個の立体異性体はすべて合成されたことになった。

一方イノサミン類 (IVb) はコンドリトールエポキシド (III) にアンモニア飽和のメタノールを作用させて合成することに成功した。この反応は封管中を行ない、反応終了後溶媒を留去した後、アセチル化して各異性体を単離した。このようにしてイノサミンの 8 個の立体異性体を単離したが、そのうち 2 個は既知であり、2 個は光学異性体のみ既知であり、残りは新異性体であった。そして未知の異性体については、別の方法で同一の化合物を合成し、混融試験や赤外吸収スペクトルなどからその構造を証明した。

以上のようにして著者は多くのケルシトールやイノサミンの立体異性体を合成しその立体構造を証明したが、さらにこれら合成反応過程について理論的考察を加え、著者の得た実験結果が今までの立体化学の理論や経験則によく一致していることを確認した。

論文審査の結果の要旨

サイクリトール類はイノシトールをはじめとして自然界に広く分布し生化学的に重要な物質群である。著者の研究したケルシトールもその数個の立体異性体は植物体より単離されているし、またイノサミンにはストレプトマイシンやカナマイシンなどの重要な抗生物質の構成成分をなしているものもある。ところがこれらの化合物にはいずれも数多くの立体異性体が存在するため (ケルシトールには 10 個、イノサミンには 20 個)、その各異性体を合成単離することはまことに困難な仕事であるが、著者はこれまでの方法とまったく異なった新合成法によってケルシトールの 5 個の異性体、イノサミンの 8 個の異性体を合成し、それらの立体構造を確定することに成功したのである。とくに著者の研究により今まで未知であった 4 個のケルシトール異性体が合成され、これで理論的に可能な 10 個の異性体の性質がすべてわかったことは、立体化学の研究上大変貴重である。また著者がこの合成研究の途中に得た化合物であるコンドリトールエポキシドやプロモデオキシイノシトールはいずれもほかのサイクリトール類の合成に有用な中間物質である。

さらに興味あることには著者はこれら一連の合成実験結果に理論的考察を加えて、サイクリトール類においてもエポキシドの diaxial 開裂や HOBr の二重結合への diaxial 付加、エポキシド環は隣接 OH 基と cis の位置をとりやすいことなどの多くの知見を得ている。

このように著者が行なった研究はサイクリトールの化学に大きい進歩をもたらしたものであり、有機化学とくに立体化学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。