

氏 名	宮 崎 信 隆 みや さき のぶ たか
学 位 の 種 類	農 学 博 士
学 位 記 番 号	農 博 第 110 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 7 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	STUDIES ON THE SYNTHESIS OF DICARBONYL SUGARS AND THEIR DERIVATIVES (ジカルボニル糖およびその誘導体の合成に関する研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 小野寺幸之進 教 授 緒方浩一 教 授 中島 稔

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はD—グルコースを出発物質として、ジカルボニル糖を合成し、その関連物質としてD—リボース、3—アミノ—D—リボース、3—アミノ—D—グルコースなどの生化学的に重要な糖の合成を行なった研究をまとめたものである。

まずD—グルコースをジクロヘキシリデン誘導体とし、これをジメチルホルムアミドを溶剤としてジメチルスルホキシド—五酸化リンの混合試薬で酸化し、ジカルボニル糖（誘導体）を結晶として得た。

このジカルボニル糖を還元してD—アロース（誘導体）とし、ついでモノクロヘキシリデン誘導体とした後、過ヨウ素酸酸化により5—アルド—1,2—チクロヘキシリデン— α —D—リボフラノースとし、さらに還元してD—リボース誘導体を得た（D—グルコースよりの収率、3%）。

また他の経路として、ジカルボニル糖（誘導体）を酸加水分解によりモノクロヘキシリデン誘導体とし、これを過ヨウ素酸酸化して5—アルド—1,2—チクロヘキシリデン— α —D—エリトローペントフラノ—3—ウロースとし、さらに還元して D—リボース 誘導体を得た（D—グルコースからの収率10%）。

つぎに3—アミノ—D—リボースの合成経路として、まずジカルボニル糖（誘導体）をオキシムとし、これを LiAlH_4 で還元して3—アミノ—D—アロースを合成した。このもののアセチル誘導体を酸加水分解により1,2—チクロヘキシリデン誘導体とし、ついで過ヨウ素酸酸化によって得られた化合物をさらに還元して、3—アセタミド—1,2—チクロヘキシリデン— α —D—リボースを得た（D—グルコースからの収率、3%）。なおこの経路の途中から3,5—ジアミノ—D—リボースを合成する方法を開発している。

もう一つの経路として、1,2—チクロヘキシリデンジカルボニル糖をオキシム化し、これを過ヨウ素酸で酸化して5—アルド—1,2—チクロヘキシリデン—3—オキシミノ— α —D—エリトローペントフラノースとした後、さらに還元して3—アミノ—1,2—チクロヘキシリデン— α —D—リボフラノース

を合成した (D-グルコースからの収率, 5%)。

3-アミノ-D-グルコースはつぎの方法によって合成した。ジカルボニル糖 (誘導体) をオキシム化し, これを LiAlH_4 で前処理した無水テトラヒドロフランに溶解し, LiAlH_4 を添加して微量の 2, 6-ジブチル-P-クレゾールの存在下に加熱した。4時間45分の反応の後, 得られたシロップをアセチル化し, さらにカラムクロマトグラフィーで分画した。その結果, 3-アセタミド-D-グルコース (誘導体) と 3-アセタミド-D-アロース (誘導体) が 1 : 5 の比で得られた。

論文審査の結果の要旨

D-リボース, 3-アミノ-D-リボース, 3-アミノ-D-グルコースは核酸あるいは抗生物質の構成糖として生化学的に重要な糖類で, 従来, いろいろな方法で合成されている。

それらの方法では多くの場合, D-リボースおよび 3-アミノ-D-リボースの合成には D-アラビノース, D-キシロースあるいは L-アラビノースを出発材料としており, また D-グルコースを出発材料とする方法では, かなり煩雑な経路を必要とする。

著者が開発した方法は D-グルコースを出発物として, ジカルボニル糖を経て D-リボースおよび 3-アミノ-D-リボースを系統的な経路によって合成する新しい方法である。さらにジカルボニル糖からわずかな反応段階を経て 3-アミノ-D-グルコース (誘導体) を合成する方法を開発するとともに, 3, 5-ジアミノ-D-リボース合成への経路を設定している。

以上のように本論文は生化学的に重要な糖の新しい合成法を開発したもので, 炭水化物の化学と生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。