

Title	アセチレン誘導体より糖類の合成 DL-エリトロース, DL-トレオースの合成
Author(s)	藺頭, 健吉
Citation	大阪大学, 1962, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28354
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

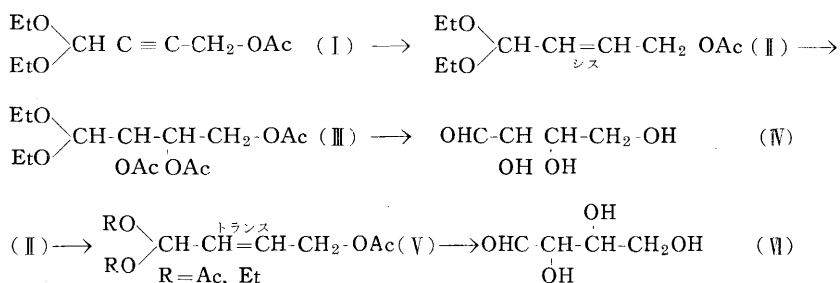
Osaka University

【 3 】

氏名・(本籍)	吉 健 頭 菌 きし けん けしら その
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 255 号
学位授与の日付	昭 和 37 年 2 月 7 日
学位授与の要件	理学研究科 有機化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	アセチレン誘導体より糖類の合成 DL-エリトロース, DL-トレオースの合成
論文審査委員	(主 査) 教授 中川 正澄 (副 査) 教授 萩原 信衛 教授 金子 武夫

論 文 内 容 の 要 旨

アセチレン誘導体を原料とした糖の合成は古く 1892 年の Griner の報告に初まるが最近 Raphael 等によりアセチレン誘導体のオレフィンへの半還元とオレフィンのジグリコールへの水酸化の立体特異性を適当に組み合わせることによって糖アルコールが合成されて以来、糖のより立体特異的な合成が可能になった。我々は基本的な糖としてアルドテトロース (DL-エリトロース, DL-トレオース) を選び次の合成経路によりプロパルギルアルコールを原料として立体特異的な合成を行なった。



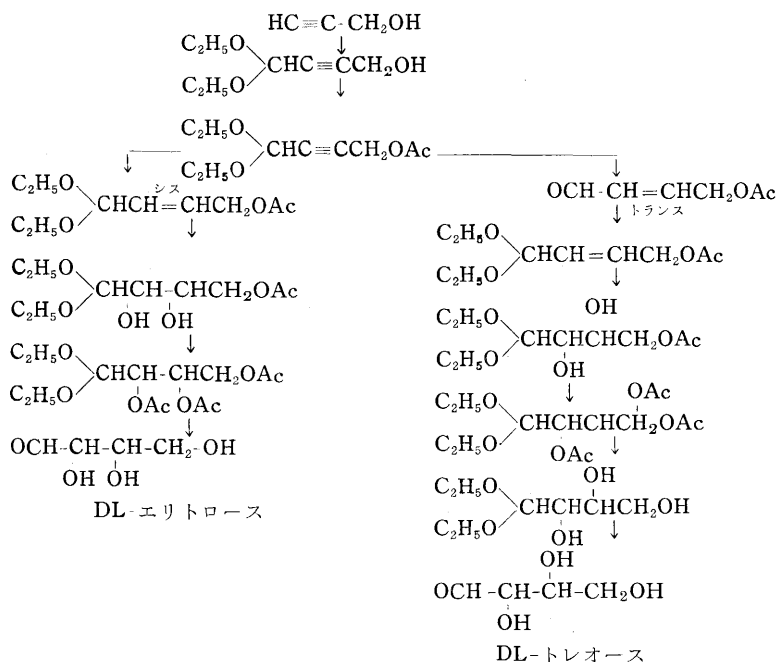
まずプロパルギルアルコールをアセチル化し、そのグリニヤール誘導体にオルトギ酸エチルを作用せしめてアセチレンアセタール (I) を得 Lindler 触媒で接触還元して対応するシス-オレフィンへ導き、次に過マンガン酸カリで水酸化して DL-エリトロース (IV) を合成し、フェニルオサゾン、メゾエリトリットへ導いて確認した。

シス-オレフィンアセタール (II) の加水分解はトランス-オレフィンアルデヒドを生成し再びアセタール化、或はアセチル化してから過マンガン酸カリまたは Milas 試薬等によりシス-水酸化すれば DL-トレオースが得られる、これは DL-トレイットに導いて確認した。アセチレンアセタール (I) のトランス-半還元およびオレフィンアセタール (II) のトランス水酸化の試みは総べて失敗に終わった。

論文の審査結果の要旨

糖の全合成としては活性アルデヒドの塩基性触媒による縮合反応が古くから行なわれて来たが、近年シスおよびトランスオレフィンの立体特異的合成法およびオレフィンのシスおよびトランス水酸化の撰択的方法が発見されるに及んで糖の立体特異的合成が注目されるようになった。すなわちシスオレフィンに対する水酸基のシス付加あるいはトランスオレフィンに対する水酸基のトランス付加でエリトログリコールが、逆にトランスオレフィンに対するシス付加あるいはシスオレフィンに対するトランス付加でトレオグリコールが生成する。従ってこれらの反応を組合せることによって希望の立体配置の糖の全合成が理論的には可能である。

菌頭君はアセチレン化学の原材料の一つであるプロパルギルアルコールを用いてアルドテトロースの合成法を種々検討した結果DL-エリトロース、DL-トレオースの両者の合成に成功した。最も好結果をえた方法を次式に示した。



DL-エリトロースの構造はフェニルオサゾンおよび還元によりえられるメゾエリトリット並びにそのジベンザル誘導体の融点、混融試験、赤外線吸収スペクトルの比較、ペーパークロマトグラフィーにより確定された。DL-トレオースの構造は還元生成物のジベンジリデン誘導体がジベンジリデントイレットに一致することにより確定された。

以上菌頭君の研究は従来比較的全合成の例が少ない糖化学の分野において多くの実験的困難を克服してアルドテトロースの合成法を確立し多くの新知見をえたのであって、この分野の将来の発展に寄与する所大である。よってこの論文は理学博士の論文として十分な価値あるものと認める。