

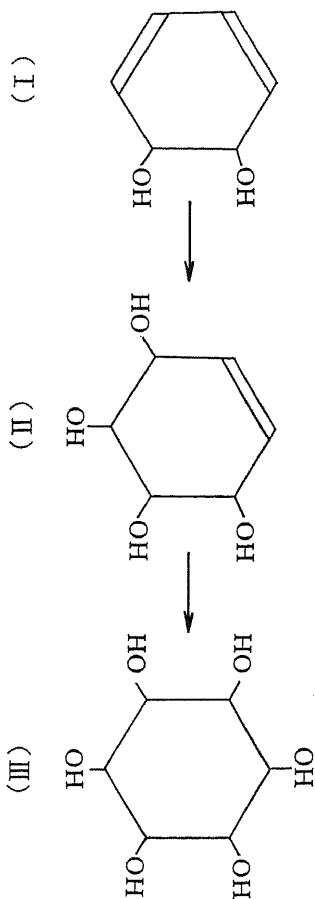
農學博士中島稔君の「環狀糖アルコールとそのアミノ誘導体の

合成に関する研究」に対する授賞審査要旨

環狀糖アルコールは天然に広く分布している化合物群であつて、その代表的な化合物イノシトールとその誘導体は、ひろく生物の生育に関与し、種々の生理作用をもっている。また医薬として広く用いられているストレプトマイシンやカナマイシンをはじめ、近年イネのイモチ病に対してすぐれた治療効果を發揮して重要な農薬となつたカサガマイシンなどの抗生物質は、いずれも環狀糖アルコールのアミノ配糖体である。

ところが、環狀糖アルコールには数多くの立体異性体が存在するため、これまで化学的な合成は困難とされてきたが、一九五六年中島稔君は環狀糖アルコールの合成に好適な出發物質と考えられる新化合物を初めて発見して「ベンゼングライコール」と命名した。そして現在までに本物質から一一〇余種の環狀糖アルコールとその誘導体を系統的かつ立体特異的に合成して、そのすべての立体構造を確定し、ここに環狀糖アルコールの新合成法を確立した。

すなわち、中島君はベンゼンからその四塩化物を経て合成したベンゼングライコール(I)のシス体とトランス体を階段的に水酸化して、五種類のコンドリトール(II)と七種類のイノシトール(III)を立体特異的に収率よく合成することに成功した。本法はイノシトールの合成法として独特なものであり、すでに外国の成書にもその旨記載されている。なお出發物質のベンゼングライコールの如き物質が動物体内におけるベンゼンの代謝中間物であろうと、かなり古くから想像されていたが、まだ生体内からは檢出されていなかった。中島君はウサギを用いて代謝実験を行ない、ベンゼン



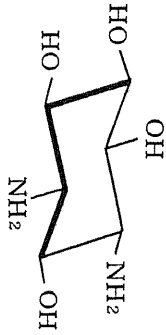
三六

グライコールがカテコールの前駆物質であることを明らかにし、この脱水素反応を触媒する酵素を抽出精製した。

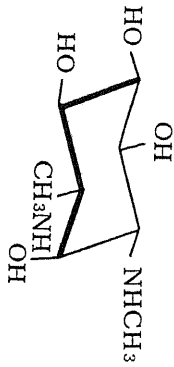
つぎにイノシトールの誘導体として、植物界に広く分布しているメチルエーテル類や、生化学上重要なモノリン酸エステル類を、ベンゼングライコールから収率よく合成する反応をみつけ、現在までにイノシトールのメチルエーテル五種類、エチルエーテル六種類、モノリン酸エステル六種類を合成したほか、六種類のケルシトールおよび一四種類のハロゲン誘導体など、数多くのイノシトール誘導体を合成して、そのすべての立体構造を確定した。

環状アミノ糖アルコールであるイノサミンや、イノサジアミンならびにその誘導体には、アミノ配糖体抗生物質の構成成分をなしているものが数多くふくまれている。中島君はベンゼングライコールから合成した新化合物コンドラミンと前記のコンドリトールから、イノサミン一〇種類、イノサジアミン一〇種類、デオキシイノサミン六種類、デオキシイノサジアミン四種類およびこれら化合物のNメチル誘導体一四種類を合成し、そのすべての立体構造を確定

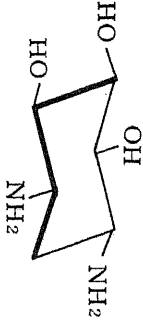
した。これら合成された化合物の中には、ストレプトマイシン、アクチノスペクタシン、カナマイシン、ビグロマイシンBの各抗生物質の構成成分であるストレプトタミン(IV)、アクチナミン(V)、デオキシストレプトタミン(VI)などがふくまれ、とくにストレプトタミン以外のものは、本合成法により初めて合成されたものである。



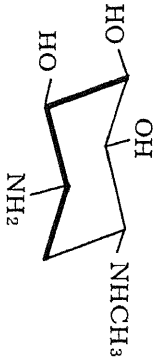
(IV)



(V)



(VI)



(VII)

以上述べた如く、本研究は中島君が初めて発見した「メンベンダライユール」という新化合物から出発して、一〇余種の環状糖アルコールとその誘導体を合成し、それらのすべての立体構造を確定したことは、有機化学上まれにみる業績であり、国際的にも高く評価せられる。

主要な論文目録

- I. Zur Chemie des Benzolglykols.
- 1) S. Takei, M. Nakajima und I. Tomida: Über die Oxydation der Polychlorcyclohexene. Chem. Ber., 89, 263 (1956).
- 2) M. Nakajima, I. Tomida, A. Hashizume und S. Takei: Darstellung und Eigenschaften des *trans*-5,6-Dihydrooxycyclohexadiens-(1.3). Chem. Ber., 89, 2224 (1956).
- 3) M. Nakajima, I. Tomida und S. Takei: Über die Synthese von vier stereo-isomeren 3, 4, 5, 6-Tetrahydroxy-cyclohexenen (Kondurinen). Chem. Ber., 90, 246 (1957).
- 4) ———: Darstellung von *cis*-Benzolglykol, stereoisomeren Mucondialdehyden und Kondurri-F. Chem. Ber., 92, 163 (1959).
- 5) M. Nakajima, I. Tomida, N. Kurihara und S. Takei: Eine neue Synthese der Inosite. Chem. Ber., 92, 173 (1959).
- 6) P. Ayengar, O. Hayashi, M. Nakajima, and I. Tomida: Enzymic Aromatization of 3,5-Cyclohexadiene-1,2-diol. Biochim. Biophys. Acta, 33, 111 (1959).
- 7) I. Tomida und M. Nakajima: Stoffwechsel der Benzolglykole und Mucondialdehyde. Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiolog. Chemie, 318, 171 (1960).
- 8) M. Nakajima und N. Kurihara: Synthese der Desoxyinosite und Bromdesoxyinosite. Chem. Ber., 94,

515 (1961).

- 9) M. Nakajima, N. Kurihara und A. Hasegawa: Synthese der Inosamine. *Chem. Ber.*, **95**, 141 (1962).
- 10) M. Nakajima, A. Hasegawa und N. Kurihara: Synthese von Konduraminen und Inosamine. *Chem. Ber.*, **95**, 2708 (1962).
- 11) M. Nakajima, N. Kurihara und T. Ogino: Synthese der Monomethyläther und Monohäthyläther der Inosite. *Chem. Ber.*, **96**, 619 (1963).
- 12) M. Nakajima, A. Hasegawa und F. W. Lichtenthaler: Synthese von Inosadiaminen. *Liebigs Ann. Chem.*, **669**, 75 (1963).
- 13) —: Synthese von Desoxyinosaminen. *Liebigs Ann. Chem.*, **680**, 21 (1964).
- 14) M. Nakajima, A. Hasegawa, and N. Kurihara: Synthesis of 2-Deoxystreptamine. *Tetrahedron Letters*, 967 (1964).
- 15) M. Nakajima, A. Hasegawa und T. Kurokawa: Synthese von Desoxyinosadiaminen. *Liebigs Ann. Chem.*, **689**, 229 (1965).
- 16) M. Nakajima, A. Hasegawa und N. Kurihara: Synthese des 2-Desoxystreptamine und des (\pm)-Hyosamins. *Liebigs Ann. Chem.*, **689**, 235 (1965).
- 17) M. Nakajima, N. Kurihara, A. Hasegawa und T. Kurokawa: Synthese des Actinamins. *Liebigs Ann. Chem.*, **689**, 243 (1965).
- 18) N. Kurihara, H. Shibata, H. Saeki und M. Nakajima: Synthese von Inosit-monophosphaten. *Liebigs Ann. Chem.*, **701**, 225 (1967).
- 19) N. Kurihara, T. Kurokawa, and M. Nakajima: A New Synthesis of Streptamine. *Agr. Biol. Chem.*, **31**, 1166 (1967).
- 20) H. Fukami, H. Koh, T. Sakata, and M. Nakajima: The Synthesis of (\pm)-Allose Derivatives from

- myo*-Inositol. Tetrahedron Letters, 4771 (1967).
- 21) —: The Synthesis of 5-Deoxy-(±)-allose Derivatives and 4-Deoxy-(±)-ribose from *myo*-Inositol. Tetrahedron Letters, 1701 (1968).
 - 22) N. Kurihara, K. Hayashi, and M. Nakajima: Synthesis of (-)-N-Methyl-2-deoxystreptamine and its Absolute Configuration. Agr. Biol. Chem., 33, 256 (1969).
 - 23) N. Kurihara, T. Kuokawa, H. Naka, and M. Nakajima: Synthesis of *trans*-Aminodeoxybenzeneglycol. Agr. Biol. Chem., 33, 1186 (1969).
- II. Synthetic Studies on Carbohydrate Antibiotics.
- 1) M. Nakajima and S. Takahashi: Synthesis of 6-Deoxy-D-*xyl*o-Hexofuranos-5-ulose. Agr. Biol. Chem., 31, 1079 (1967).
 - 2) S. Takahashi and M. Nakajima: Synthesis of 6-Deoxy-D-*arab*ino-Hexofuranos-5-ulose, the Sugar Component of Hygromycin A. Agr. Biol. Chem., 31, 1082 (1967).
 - 3) T. Ueno, N. Kurihara, and M. Nakajima: Gas-Liquid Chromatography of Trifluoroacetyl Derivatives of Carbohydrates Including Cyclitols. Agr. Biol. Chem., 31, 1189 (1967).
 - 4) N. Kurihara, T. Ueno, S. Hashimoto, and M. Nakajima: Synthesis of α-D-Glucopyranosides of (+)- and (-)-*trans*-2-Aminocyclohexanol. Agr. Biol. Chem., 31, 1343 (1967).
 - 5) T. Ueno, N. Kurihara, S. Hashimoto, and M. Nakajima: Synthesis of 6-Acetamido-2,3,4-tri-O-benzyl-6-deoxy-D-glucopyranosyl Chloride and Its Use in Königs-Knorr Reaction. Agr. Biol. Chem., 31, 1346 (1967).
 - 6) M. Nakajima, A. Hasegawa, N. Kurihara, H. Shibata, T. Ueno, and D. Nishimura: Total Synthesis of Kanamycin-A. Tetrahedron Letters, 623 (1968).
 - 7) M. Nakajima, H. Shibata, K. Kitahara, S. Takahashi, and A. Hasegawa: Synthesis of Kasuganobio-

- samine. *Tetrahedron Letters*, 2271 (1968).
- 8) H. Shibata, D. Nishimura, N. Kurihara, and M. Nakajima: Synthesis of Cyclitol α -D-Mannosides. *Agr. Biol. Chem.*, **32**, 1002 (1968).
 - 9) H. Shibata, I. Takeshita, N. Kurihara, and M. Nakajima: Conversion of Methyl 3-amino-3-deoxy- α -D-mannopyranoside to Methyl 3-amino-3-deoxy- α -D-glucopyranoside. *Agr. Biol. Chem.*, **32**, 1006 (1968).
 - 10) A. Hasegawa, N. Kurihara, D. Nishimura, and M. Nakajima: Synthesis of Kanosaminide and Related α -Aminoglucosides. *Agr. Biol. Chem.*, **32**, 1123 (1968).
 - 11) ———: Synthesis of Kanamycin A and Related Compounds. *Agr. Biol. Chem.*, **32**, 1130 (1968).
 - 12) K. Kitahara, S. Takahashi, H. Shibata, N. Kurihara, and M. Nakajima: Synthesis of Methyl Kasugaminide. *Agr. Biol. Chem.*, **33**, 748 (1969).

III. その他の研究

BHCに関する研究 (一七篇)

はなひりのきの有効成分に関する研究 (九篇)

ロテノインの合成に関する研究 (八篇)