

〔Carbohydr. Res., 109, 73 (1982)〕

〔薬品分析化学教室〕

Novel Synthesis of 1-and 2-epi-Tobramycin and 1-epi-Kanamycin A

KIKUO IGARASHI*, TAMIO SUGAWARA*, TSUNETOSHI HONMA*,
YUKIO TADA*, HIROSHI MIYAZAKI*, HIROSHI NAGATA*,
MIKAO MAYAMA*, TANEKAZU KUBOTA

1 及び 3-epi-Tobramycin 及び 1-epi-Kanamycin A の新規な合成法

五十嵐喜九男*, 菅原民雄*, 本摩恒利*, 多田幸男*, 宮崎 寛*,
永田 弘*, 眞山三賀雄*, 窪田種一

この報文では 1-epi-Kanamycin A 及び 1-あるいは 3-epi-Tobramycin の合成に定電位電解還元法が非常に有効であることを示した。基礎液として 1M LiCl 溶液を用いる。水銀陰極を使用し、これを飽和カロメル電極に対して -1.85V になるように設置しておく。これに、例えば 1-deamino-3,2',6',3''-tetra-N-formyl-1-hydroxyiminotobramycin あるいは 1-deamino-3,6,3''-tri-N-formyl-1-hydroxyiminokanamycin A を溶かし、pH を 6.4 付近になるように 1M HCl を加えて調節する。次に上記条件で定電位電解を行うと、良好な収量 (72%) で 1-epi-tobramycin 及び 1-epi-kanamycin A の誘導体を得ることができる。この方法は Raney nickel を用いる接触還元法などに比べて簡単であり、かつ好収量で目的物を得られる利点がある。

* 塩野義製薬株式会社研究所

〔Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 3915 (1982)〕

〔薬品分析化学教室〕

Photoelectron Angular Distribution Study of Some Isoxazoles Combined with Perturbation Theoretic Approach

TSUNETOSHI KOBAYASHI*, TANEKAZU KUBOTA, KIYOHU EZUMI**,
CHIKATOHI UTSUNOMIYA*

イソオキサドール類の光電子スペクトル角度分布測定と摂動論的取扱に関する研究

小林常利*, 窪田種一, 江角清志**, 宇都宮充俊*

イソオキサドール, 5-メチルイソオキサドール, 及び 3,5,ジメチルイソオキサドールの HeI 光電子スペクトルとそれらの角度分布依存性を測定した。スペクトルの帰属を容易にするために類似構造を持っているオキサドール, 4-メチルオキサドール, フラン, 及び 2-メチルフランの光電子スペクトルも改めて測定した。これらの光電子スペクトルの帰属のために一次摂動論による分子軌道論的取扱をおこなった。イソオキサドール類の場合, 原子価電子バンドとして低エネルギー側から 4 個以上観測されるが, その順は π , π , 及び n 軌道特性を持っていることがわかった。それに反してオキサドール類の場合は低エネルギー側から π , n , 及び π 軌道特性であった。 n 軌道の順位がこの両者で異なることは一次摂動論による取扱と矛盾しかなかった。イソオキサドール類では N の lone pair の隣りに極性原子である O 原子がくることにより, n 軌道の安定化が起るためと形式的にはいえる。

* 東京大学物性研究所及び理化学研究所 **塩野義製薬株式会社研究所