

(神奈川大工・東工大理^{*}・いわき明星大理^{**}) 佐藤憲一・牛島孝文・
中野陽一・片岡秀仁・橋本弘信^{*}・吉村秀次^{**}

1. デオキシル糖は多糖などの天然物に含まれる成分として知られ、種々の生理活性を示すことから、糖化学の中でも重要な位置を占めている。従来の合成法には格闘還元、 $LiAlH_4$ およびラツカル還元などが知られている。しかし、これらは安全性や反応操作などに問題がある。そこで

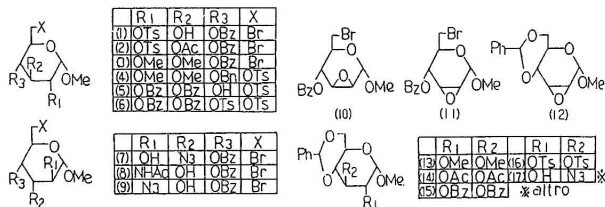
痕者らには取り扱いの容易な $NaBH_4$ -DMSO および、 $NaBH_3CN$ -HMPA を用いる簡便なデオキシル化を検討し、官能基への影響と立体効果を調べ有用な知見が得られたので報告する



(A) $NaBH_4$ /DMSO, 80 °C
(B) $NaBH_3CN$ /HMPA, 120 °C
(X = Br, OTs)

2. 3-D-グルコースから常法により合成した基質(1)~(17)を用いて、A法およびB法でデオキシル化をおこなった。生成物はNMR、IRによって構造解析した。A法で1~12を反応させた結果、6位のOTsおよびハロゲンは速やかに還元された。1, 2, 3, 4, 5の基質については他の官能基に影響なく6位のみが収率良くデオキシル化された。7と8ではアツド基が還元された。ミ1誘導体が得られた。13を用いて同様の反応をおこなった結果アミ1誘導体が85%の収率で得られた。また10と11からはエポキシルが同時に還元開裂した生成物が得られた。さらに12を用いて同様の反応をおこなったところ、2-デオキシル誘導体が92%の収率で得られた。13~16を用いて同様の還元をおこなった結果、Bz および Ac のエステル基は持っている位置および反応条件により切断されることが判明した。16では、130~150°C

で反応をおこなった場合、12から得られる2-デオキシル誘導体が少量生成していることが判った。このほか、2級のハロゲン誘導体および立体障害の大きい2級OTs誘導体のデオキシル化も収率よく進行することが判った。B法では6位のハロゲンおよびOTs基がスムーズに還元され相当する6-デオキシル誘導体が収率よく得られ、A法で影響を受けたエポキシル、アツド、エステル基などが反応することなく残った。以上の結果からA法によるデオキシル化は $LiAlH_4$ /THF法に比較して保護基に対する反応の選択性があり安全なデオキシル化法であることが判った。さらにB法は保護基に対する反応の選択性が高く有用な6-デオキシル誘導体の合成法であることが判った。



1) M. Bell and C. Brown, J. Amer. Chem. Soc., **88**, 1473 (1966).
2) F. Borch, et al., *ibid.*, **93**, 2897 (1971).
3) O. Huthins, et. al., Chem. Commun., 1097 (1971).