

(神奈川大工・東工大理<sup>\*</sup>・いけみ明星大理工<sup>\*\*</sup>) 佐藤憲一・高田律子・久保保幸橋本弘信<sup>\*</sup>・吉村寿次<sup>\*\*</sup>

1. 5位の反転、デオキシ化によるDからL系列の糖への変換や、サイクリトール合成等の重要な中間体である5, 6-ヘキソ-セン類の合成法は、近年6位ハロゲン糖を原料とし、(1)AgF/pyridine, (2)DBU/MeCN-Benzene, (3)NaH/DMFの各試薬による方法が用いられている。しかしながら、系統的な研究は行われておらず、それらの適用範囲は明確でない。方法(1)は高価であり基質によってはFとの置換反応が起こる。(2)は反応時間が長く低収率である。(3)は求核攻撃を受ける基質には使用できないなどの欠点がある。そこで本研究では2, 3-ヘキソ-セン類の合成においてDBU/DMSOが好結果を与えるとの報告<sup>1)</sup>、また6位のXを反応性のよいヨードに換えて好結果を与えるとの報告<sup>2)</sup>を参考にし、5, 6-ヘキソ-セン類の簡便な合成法を検討した結果有用な知見を得たので報告する。

2. 3. 基質としては、Table 1に示した糖化学においてよく用いられる官能基を有するピラノシド類を選び、また立体効果を調べるために立体配置の異なるgluco型とaltro型の基質を用いた。A法は基質に対し、1.2当量のDBUをDMSO中に80°C、2~3h反応させた。B法はDMSO中、NaI 5当量、n-Bu<sub>4</sub>NI 0.5当量を用い6位を系の中でヨード化し、さらに1.2当量のDBUを加え80°C、9~16h反応させた。各生成物を単離精製し、IR及びNMRにより構造解析した。この結果をTable 1に示した。すなわち、A法で目的物である5, 6-ヘキソ-センが25.5

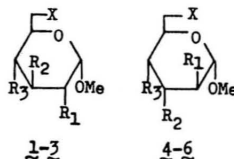


Table 1

gluco	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	X	目的物の収率	
					A法	B法
1	OMe	OMe	OBz	Br	25.5	68
2	OMe	OMe	OBn	OTs	25	84
3	OBz	OBz	OAc	OTs	—	66
altro						
4	OAc	NHAc	OBz	Br	80	—
5	H	OBz	OMe	Br	54	82
6	OBz	OAc	OBz	Br	78	—

%と低収率で得られ、副生成物として6位にOBz基が転位した化合物25%、原料回収21%であった。B法では目的物の収率が68%に向上し、6位にOBz基が転位した化合物12%、6-OH誘導体12%を得た。同様に足でもB法の方が84%の高収率で目的物を得た。すなわちA法で目的物を54%、6位にOBz基が転位した化合物23%を得た。B法では目的物を82%の高収率で得た。以上の結果からA法よりB法の方が転位が少く、目的物の収率が向上した。また、gluco型よりaltro型の方がスムーズに反応が進行した。5についてはAgFを用いる方法<sup>3)</sup>より収率が向上した。以上の結果より、本方法を用いることにより簡便に相当する5, 6-ヘキソ-セン誘導体が高収率で合成出来ることが判った。合わせて他の誘導体についても報告する。

1) S.Hanessian, et al., Carbohydr. Res., 16, 419-433 (1971)

2) Y. Ichikawa, and H. Kuzuhara, Carbohydr. Res., 115, 117-129 (1983)

3) J. Yoshimura, K. Sato, et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 2538-2542 (1984)

さとうけんいち・たがだりつこ・くぼのりゆき・はしもとひろのぶ・よしむらじゅうじ