

有用単糖類(デオキシ糖, 5,6-ヘキローゼン)の簡便合成法

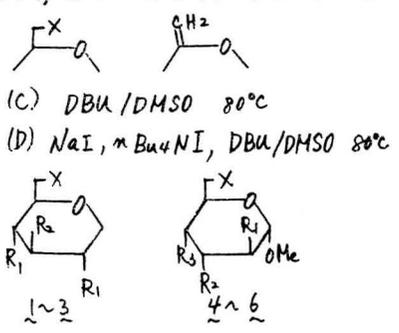
3P308 (神奈川大工・東工大理・いわき明星大理工)の佐藤寛一・橋本弘信

吉村秀次

1. デオキシ糖は生理活性をもつ多糖などに含まれる成分として知られ、糖化学の中でも重要な位置を占めている。従来の一般的な合成法には接触還元、 $LiAlH_4$  およびラジカル還元などが知られている。従って前者は従来法よりも簡便で取扱いの容易な(A)  $NaBH_4/DMSO$  および(B)  $NaBH_3CN/HMPA$ を用いたデオキシ化を検討し、他の官能基への影響と有効性を明らかにすることを目的とした。一方(B)  $NaBH_3CN/HMPA$  120°C 5位の反転デオキシ化やサイクリトール合成等の重要な中間体である5,6-ヘキローゼン類の合成は、6位ハロゲン糖を(1)  $AgF/pyridine$ , (2)  $DBU/MecN-Benzen$  (3)  $NaH/DMF$  で処理する方法が知られている。しかしながら系統的な研究は行われておらず、それらの適用限界は明確でない。そこで本研究では、2,3-ヘキローゼン類の合成において有効な  $DBU/DMSO$  を用い、原料には合成が簡単な種々の6-OTs, 6-ブドウ糖誘導体を用いて系統的な検討を行った。その結果これら有用単糖類の合成法として一般的な合成法となることが明らかになったので報告する。

2,3-ヘキローゼン類の合成において有効な  $DBU/DMSO$  を用い、原料には合成が簡単な種々の6-OTs, 6-ブドウ糖誘導体を用いて系統的な検討を行った。その結果これら有用単糖類の合成法として一般的な合成法となることが明らかになったので報告する。

2.3. デオキシ化の基質としては調達の容易な6-OTs, 6-ブドウ糖誘導体とし、他に含まれる官能基として、OMe, OBz, OAc, OTs, アミド, アジド, エポキシを含む20種以上の基質の還元を行った。(A)法では6-デオキシ化は収率良く速やかに進行した。4-OBz基, アミド, エーテル基は変化せずその他のエステル基, アジド基, エポキシ基は速やかに還元された。A法はアジド基, エポキシ基の良き還元法であることが判った。B法は選択的な6-デオキシ化が可能でA法で還元された全ての官能基に影響されることがなく残った。ヘキローゼン類の合成検討に用いた基質と収率を下記に示した。C法は1,2eqのDBUを用いて反応させた。D法は系内で6位をヨード化後DBUを加えて反応させた。gluco型よりaltro型の方がスムーズに反応が進行した。目的物以外はアシル基が転位した生成物が主であるがD法を採用することにより目的物の収率を上げることができた。さらに3位エカトリアル水酸基やアミド基を有する化合物は定量的に6位と環をまいた隣接基團と生成物を与えることも判った。以上タイトル化合物の簡便な合成法を確立した。



gluco	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	X	目的物の収率	
					C法	D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	—

〇とこうけんいち・ほしもとひろの3i'-よしむらじゅうじ