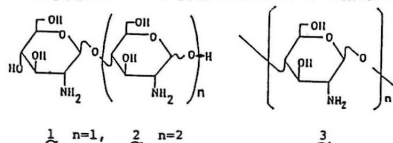
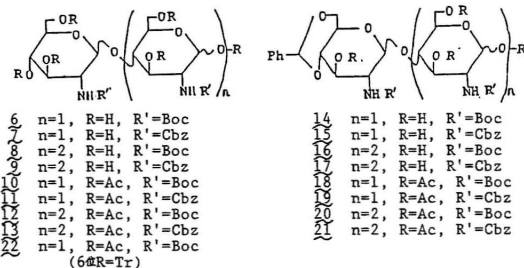


1. キトビオース(1)およびキトトリオース(2)はD-グルコサミン残基が $\beta-1, 4$ 結合により2個および3個結合したオリゴアミノ糖である。近年、これらの母体であるキトサン(3)からは、生理活性機能を有する誘導体が数多く得られているが¹⁾、生成物はポリマーであるため分子構造と生理活性発現部位との関係は明確にされていない。演者らは2から比較的収率よく得られ、かつ単一分子である1と2を化学修飾させるか、あるいは縮合させて多糖への変換をはかることで生理活性が得られればそれらの問題点が解決できると考え、その際、重要な課題となる1や2の部分保護法について検討してきた²⁾。今回は多糖へ変換する際、必要となる1および2のグリコシルドナーならびにグリコシルアクセプターへの変換について検討したのでその結果を報告する。



2, 3. 基質として1および2の塩酸塩(4)、(5)を使用した。まず、酸あるいは還元により脱保護可能な基によるアミノ基の部分保護を行った。4および5をそれぞれMeOH中、(Et)₃N存在下でt-ブトキシカルボニル(Boc)化およびベンジルオキシカルボニル(Cbz)化し、アミノ基がこれらの基で保護された化合物(6)~(9)をそれぞれ高収率で得た。これらの構造はIR、NMRにより、またAc体(10)~(13)に変換後、NMR測定を行い、確認した。つぎに非還元

末端水酸基を選択的にフリーにすることを考慮し、6~9の非還元末端水酸基のベンジリデン基による部分保護を行った。6~9をDMF中、p-TsOH存在下、50°Cで α, α -ジメトキシトルエンと反応させ、相当するベンジリデン体(14)~(17)をいずれも収率よく得た。これらはさらにAc体(18)~(21)へと変換し、構造を確認した。18~21はグリコシルドナーとして有用である。つぎに非還元末端水酸基を選択的にフリーにすることについて検討した。18を脱ベンジリデン化後、6位をTr基で保護し、4'位水酸基がフリーなTr体(22)を得た。22はグリコシルアクセプターとして有用である。現在、他のベンジリデン体についても非還元末端水酸基のフリー化を検討中である。



- たとえばA.E.Sirica, et al., Fed. Proc., 29, 681(1970).
- 五十嵐ら、第18回有機合成化学協会関東支部シンポジウム講演要旨集、34-35(1989).

いがらしてつらろう・さとうけんいち・たきざわひろゆき・よしむらじゅうじ・はしもとひろのぶ