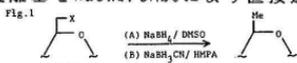


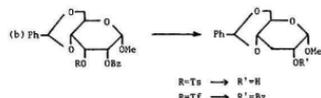
1. デオキシ糖は、生理活性を示す多糖の成分として存在し、糖化学の中において重要な位置を占めている。演者らは簡便なデオキシ化法の開発を目的とし、脱離基をNaBH₄/DMSOにより直接還元する方法について検討を行ってきた。その結果、一級水酸基については高収率かつ選択的にデオキシ化する方法を確立し(図



1)、二級水酸基についてもリービング能の高い脱離基を用いる方法をすでに検討した(図2)¹⁾。



今回はNaBH₄/DMSOによる二級水酸基の直接還元反応についての反応性を検討する目的で前回に隣接基関与反応が確認された



-OBzを有する基質の例を考慮し、



保護基に-OMe基を用い、4, 6-O-ベンジリデン誘導体のグルコ、アルトロ、アロ、マンノ型の水酸基に対し、詳細な検討を行い、知見が得られたので報告する。

2. 3-D-グルコース及びD-マンノースから常法により基質(1)~(8)を合成し、NaBH₄/DMSO、80℃の条件でデオキシ化を行った。生成物はNMR、IRにより構造解析した。(1)~(8)の反応結果を表1に示す。反応の結果、(1)では高収率でデオキシ化され、マンノ型(2)の2位水酸基も-OTf基を用いることによりデオキシ化されることが判った。また(4)では-OTf基の場合(図2a)と比べて脱保護されたもの

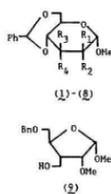


table 1.

	反応基質				生成物				収率(%)		反応基質				生成物				収率(%)
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄			R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	
(1)	H	OTf	OMe	H	H	H	OMe	H	80	(5)	O1m	H	H	OMe	OH	H	H	OMe	90
(2)	OTf	H	OMe	H	H	H	OMe	H	40	(6)	H	O1m	OMe	H	H	OH	OMe	H	90
(3)	H	OMe	H	OTf	H	OMe	H	H	50	(7)	H	OMe	OTf	H	(9)				60
(4)	OMe	H	H	O1m	OMe	H	H	H	43	(8)	H	OMe	O1m	H	(9)				70

(4);脱O1m体の収率 30% (5),(6);脱保護されたもの (O1m=OSO₂1m)

(7),(8);デオキシ体の収率 10-20%

が多く生じ、(5),(6)の場合はデオキシ化反応がほとんど進行せず、脱離基の脱保護が優先した。(7),(8)からは骨格変換を起こした生成物が収率よく得られた。これまでの結果をまとめると、保護基に-OBz基を用いた場合には1,2-hydrate shift²⁾やエポキシ経由などの隣接基関与反応が起こるが、基質(d),(e)のようなケースでも-OMe基を保護基として用いれば直接還元されることが判った。

(d) R₁=H, R₂=OTf, R₃=OBz, R₄=H → Many Spots on TLC

(e) R₁=OTf, R₂=H, R₃=H, R₄=OBz → 2,3,4,6-di-O-Benzilydene allose

また、-OMe基保護をした基質では-OTs基では反応は進行しないものの-OTf基を用いることにより、2位及び3位の水酸基を、直接還元されることが判り、3位エカトリアル水酸基では基質の骨格変換が優先されることが判った。そして-OSO₂1m基では-OTf基に比べ、NaBH₄により脱保護されやすいことなども明らかとなった。

1) 佐藤ら、支部合同新潟地方大会講演要旨集、46(1989)。

2) H. H. Baer, et al., Can. J. Chem., 63, 432(1985)。