「薬学雑誌」
YAKUGAKU ZASSHI
101 (9) 814-821 (1981)

オリゴ糖の 1,6-アンヒドロ誘導体の ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance スペクトル

松田秀人, 手島節三*

名古屋市立大学薬学部

^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Spectra of 1,6-Anhydro Derivatives of Oligosaccharides

HIDETO MATSUDA and SETSUZO TEJIMA*

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Nagoya City University
Tanabe-dori, Mizuho-ku, Nagoya, 467, Japan

(Received March 9, 1981)

The ^{13}C nuclear magnetic resonance spectral data of 16 kinds of free and substituted 1,6-anhydro- β -derivatives of reducing disaccharides and trisaccharides in D_2O or pyridine- d_5 were presented, and their applications to structural analysis were discussed.

Keywords— ^{13}C NMR proton off-resonance decoupling; one bond carbon-proton coupling constant; glycosidation shift; lactosan; maltosan; cellobiosan; 1,6-anhydro-altrosylglucose; 1,6-anhydro-idosylglucose; 1,6-anhydro-trisaccharides

糖質の化学において、 ^{13}C nuclear magnetic resonance (^{13}C NMR) スペクトルは、構造確認、反応機構解析、立体配位、立体配座の決定の手段として、最近、ますます重要になってきた。¹⁾ われわれは、人乳に含まれる四糖類、ラクト-N-テトラオースの 1,6-アンヒドロ誘導体の ^{13}C NMR スペクトルの帰属を報告した。²⁾ 今回、オリゴ糖の 1,6-アンヒドロ誘導体 16 種について、重水 (D_2O) および重ピリジン ($\text{py}-d_5$) 中におけるスペクトルの帰属を行ったので報告する。単糖類の 1,6-アンヒドロ誘導体のスペクトルについては報告があるが、³⁻⁵⁾ オリゴ糖の 1,6-アンヒドロ誘導体については見られない。

帰属法の大要は、Breitmaier と Voelter が発表している次の諸原則に基づいている。⁶⁾

(1) 二級炭素 (例. グルコースの C-6) および三級炭素 (例. ピラノース環の CHOH) は proton off-resonance decoupling により帰属できる。

(2) シグナルの大部分は、類似構造を持つ化合物の化学シフトと比較することによって帰属できる。

(3) グリコシド結合した炭素は、遊離水酸基を持つ炭素の化学シフトより低磁場がわに現われる。

(4) アクシアル水酸基を持つ炭素のシグナルは、エクソトリアル水酸基を持つ炭素のシグナルより高磁場がわに現われる。

(5) 六員環上にあるエクソトリアル水酸基がアクシアル配向に変化すると、ガンマー炭素が高磁場がわにシフトする。

以上の点に基づき、Chart 1 に示した化合物の ^{13}C NMR スペクトルを測定し、各シグナルを帰属した (Table I)。

まず、1,6-anhydro- β -lactose (lactosan) (2) を二種の溶媒系 (D_2O , $\text{py}-d_5$) および二種の温度条件下 (30°C , 81°C) で測定し、スペクトルの比較を行なった。各炭素の帰属は、同条件下で測定された 1,6-anhydro- β -D-glucopyranose (1) と methyl β -D-galactopyranoside (16) の化学シフトを比較し決定された。1, 16 のスペクトルについては、溶媒が重水の場合にすでに報告されているので、^{3,4,7)} 2 の重水中における帰属はこれらの文献値を参考にして決定された。アノマー炭素については、二つのアノマープロトン、5.93 ppm (s, H-1) および 5.00 ppm (d, $J_{1,2}=6\text{ Hz}$, H-1') をそれぞれ selective proton decoupling し、102.7 ppm (C-1), 103.3 ppm (C-1') と帰属した。

1 の重ピリジン中における測定値は報告されていない。そこで、1 の重ピリジン中におけるスペクトルを測定し、proton off-resonance decoupling したスペクトルより C-6 を 66.3 ppm と帰属した。C-1 から C-5 までの炭

TABLE I. ^{13}C Chemical Shifts of Ring Carbon Atoms in 1—15

Solvent	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	C-6'	C-1''	C-2''	C-3''	C-4''	C-5''	C-6''
1 D_2O	102.2	71.0	73.3	71.6	77.0	65.9												
Py.- d_5	104.0	73.3	75.2	73.6	78.1	66.3												
2 D_2O	102.7	71.2	72.7	79.0 ^{7.4}	75.3	66.4	103.3	72.0	73.8	69.9	76.6	62.4						
Py.- d_5	104.5	74.0	74.1	81.8 ^{8.2}	75.8	66.7	104.0	72.2	75.0	70.0	77.0	62.2						
3 Py.- d_5	104.2	73.6	73.7	81.5 ^{7.9}	75.4	66.4	103.6	69.0	85.3	68.3	76.0	61.6						
4 Py.- d_5	101.7	65.1	71.7	82.1 ^{8.5}	76.2	66.6	104.3	69.0	85.7	68.2	76.2	61.5						
5 D_2O	101.1	62.8	71.9	79.1 ^{7.5}	75.8	66.5	103.8	70.9	73.8	69.8	76.5	62.3						
6 D_2O	101.7	70.3	70.3	76.4 ^{4.8}	75.9	65.7	98.3	72.0	73.4	70.3	72.9	61.2						
7 D_2O	102.5	71.0 ^{a)}	72.6	78.8 ^{7.2}	75.1	66.2	102.5	74.1	77.2	70.9 ^{a)}	76.6	61.9						
8 Py.- d_5	104.1	73.3	73.7	80.3 ^{6.7}	76.8	66.5	102.8	72.2 ^{b)}	71.6 ^{b)}	66.5	72.4	63.1						
9 Py.- d_5	104.2	73.5	73.9	81.1 ^{7.5}	76.8	66.3	99.6	72.2	70.9	70.3	75.5	62.3						
10 Py.- d_5	104.3	73.5	73.8	81.3 ^{7.7}	76.7	66.3	99.6	69.3	80.5	67.0	75.5	61.9						
11 Py.- d_5	104.4	74.1	74.1	81.2 ^{7.6}	75.6	66.6	97.5	53.1	54.6	63.0	79.6	61.3						
12 D_2O	98.3	55.5	49.7	73.1	75.1	66.6	104.0	71.9	73.9	69.8	76.5	62.1						
13 D_2O	98.0	54.7	48.9	72.6	75.5	66.0	105.1	69.1	85.6	68.3	76.3	61.7						
14 D_2O	102.6	71.1	72.7	79.0	75.3	66.3	103.2	71.8	73.6	69.8	75.3 ^{-1.3}	69.8 ^{7.4}	104.6	72.0	73.9	70.4	76.3	62.2
15 D_2O	102.7	70.2	72.3	79.7	75.2 ^{c)}	66.1	103.7	70.2	73.6	69.6	75.7 ^{-0.7}	69.6 ^{7.2}	103.5	57.3	74.4 ^{c)}	70.2	77.8	62.7

The values of chemical shifts are in ppm from TMS.

a) b) c) Assignment may be reversed. Small letters represent glycosidation shifts.

Ac=acetyl; N_3 =azido; Ts=tosyl; Me=methyl

Chart 1

素は、1 の重ピリジン中での proton nuclear magnetic resonance (1H -NMR) スペクトルを測定し、各プロトンを 4.11 (m, H-2), 4.38 (d-like, $J=1$ Hz, H-4), 4.45 (m, H-3), 4.88 (d-like, $J=5.5$ Hz, H-5), および 5.90 ppm (s, H-1) と帰属し、次いで selective proton decoupling を行ない、各炭素を Table I に示すように帰属した。これらの値と 16 の文献値⁷⁾ から、2 の重ピリジン中におけるすべての炭素の化学シフトを帰属した (Table I)。アノマー炭素については、二つのアノマープロトン 5.85 (s, H-1) および 5.03 ppm (d, $J_{1',2'}=6$ Hz, H-1') をそれぞれ selective proton decoupling して、104.5 (C-1), 104.0 ppm (C-1') と帰属した。

化合物 2 において、溶媒の違いによる化学シフトの違いを比較してみると、 1H -NMR においては、重水と重ピリジン中では H-1 は 0.08 ppm, H-1' は 0.03 ppm と小さなシフト差しか見られない。しかし、 ^{13}C NMR では

TABLE II. The One Bond Carbon-13-proton Coupling Constants in 2

Solvent	Temperature	$^1J_{C-1, H-1}$	$^1J_{C-1', H-1'}$
D ₂ O	30°C	179.4 Hz	157.5 Hz
Py.-d ₅	30°C	173.3 Hz	153.8 Hz
D ₂ O	81°C	175.8 Hz	159.9 Hz

C-1 は 1.8 ppm C-1' では 0.7 ppm で、 1H -NMR に比べて大きなシフト差が見られる。また重水中では C-1 のシグナルが C-1' のそれより高磁場がわに現われるが、重ピリジン中では低磁場がわとなり、化学シフトが逆転している。このような低磁場シフトはアノマー炭素以外でも見られ、C-2, C-4 ではともに 2.8 ppm 低磁場がわにシフトしている。

化合物 2 の one bond carbon-proton coupling constant を上述の二種の溶媒系および温度条件下で測定し、結果は Table II に示した。

30°C の重水中における値は、179.4 Hz ($^1J_{C-1, H-1}$), 157.5 Hz ($^1J_{C-1', H-1'}$), 重ピリジン中では 173.3 Hz ($^1J_{C-1, H-1}$), 153.8 Hz ($^1J_{C-1', H-1'}$) で、溶媒による差はそれぞれ 6.1 Hz ($^1J_{C-1, H-1}$) および 3.7 Hz ($^1J_{C-1', H-1'}$) である。一方、81°C の重水中で測定すると、175.8 Hz ($^1J_{C-1, H-1}$), 159.9 Hz ($^1J_{C-1', H-1'}$) となり、温度による差はそれぞれ 3.6 Hz ($^1J_{C-1, H-1}$) および 2.4 Hz ($^1J_{C-1', H-1'}$) であり、これは立体配座が変化したためと考えられる。このように、溶媒、温度の違いにより、化学シフトおよび one bond carbon-proton coupling constant が変化しているが、その程度を 1,6-アンヒドログルコース部とガラクトース部で比べて見ると、明らかな差異がみられる。その理由は、2 は二種の異った立体配座を持つ単糖から構成されているので、このような差が生じたものと考えられる。したがって、スペクトルを測定するときは 30°C で行なった。また、Table I においては glycosidation shift は各化学シフトの右上に示した。

次に、2 の C-2 または C-3' に置換基を持つ誘導体のスペクトルについて検討した。その理由は、糖脂質の糖鎖や人乳オリゴ糖には、乳糖のこのような位置に糖が結合した例がよくあるからである。O-(3-O-Tosyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-1,6-anhydro- β -D-glucopyranose (3)⁹⁾ と O-(3-O-tosyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-1,6-anhydro-2-azido-2-deoxy- β -D-glucopyranose (4)⁹⁾ においては、O-3' にトシル基が存在しているため、2 の C-3' に比べてそれぞれ 10.3 (3), 10.7 ppm (4) 低磁場シフトし、C-2' は 3, 4 とともに 3.2 ppm, C-4' はそれぞれ 1.7 (3), 1.8 ppm (4) 高磁場シフトしている。Voelter らは、D-galactose の O-3 をメチル化すると、C-4 は大きな高磁場シフト (4.5 ppm) を示すことを報告している。¹⁰⁾ 1,6-Anhydro- β -lacto-N-tetraose の場合も 2 の C-4' に比べて C-4' が 3.0 ppm 高磁場シフトしている。²⁾ しかし、3, 4 においては C-4' での大きな高磁場シフトは見られなかった。

4 および O- β -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-1,6-anhydro-2-azido-2-deoxy- β -D-glucopyranose (5) においては、C-2 にアジド基が結合している。そのため、C-2 の化学シフトは 2 のそれに比べて 8.9 (4), 8.4 ppm (5) 高磁場シフトしている。4 のアノマー炭素領域に見られる 104.3 ppm のシグナルは、2 の C-1' の化学シフト (104.0 ppm) と比較して C-1' と帰属し、もう一方の 101.7 ppm のシグナルを C-1 と帰属した。4 の C-1 は、2 のそれ (104.5 ppm) に比べて 2.8 ppm 高磁場シフトしている。Voelter らは、C-2 にメトキシ基が結合している methyl 2,6-di-O-methyl- α -D-galactopyranoside の C-1 の化学シフトは、methyl α -D-galactopyranoside のそれに比べて 2.7 ppm 高磁場シフトすると報告している。¹⁰⁾ 5 の場合も 2 のそれに比べて 1.6 ppm の高磁場シフトが見られるので、C-2 のアジド基は C-1 の炭素の化学シフトに対して、メトキシ基と同じような影響をおよぼす。

1,6-Anhydro- β -maltose (Maltosan) (6)¹¹⁾ と 1,6-anhydro- β -cellobiose (7)¹²⁾ についても 2 の場合のように、1 と methyl α -または methyl β -D-glucopyranoside (17 または 18) の化学シフトの文献値⁷⁾ と比較し、各炭素を帰属した (Table I)。

O- α -D-Altropyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-1,6-anhydro- β -D-glucopyranose (8)¹³⁾ については、1 と methyl α -D-altro-

pyranoside (19) の化学シフトの文献値¹⁴⁾ を比較して帰属した. 8 の C-4', C-5' の化学シフトがマルトザンの値に比べ, 高磁場がわに現われているのは, 水酸基がアキシアル配向だからであろう.

イドースやタロースのような希有糖 (rare sugars) のスペクトルのデータはほとんど無いので, これらの糖を構造に持つ二糖類誘導体の炭素の帰属は, 次のようにして行なった.

O- β -D-Idopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-1,6-anhydro- β -D-glucopyranose (9) と O-(3-O-methyl- β -D-idopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-1,6-anhydro- β -D-glucopyranose (10)¹⁵⁾ のスペクトルは, まず, 9 および 10 のスペクトルを 1 のそれと比較し, 9 の 104.2, 73.5, 73.9, 81.1, 76.8, 66.3 ppm, 10 の 104.3, 73.5, 73.8, 81.3, 76.7, 66.3 ppm のシグナルを C-1, C-2, C-3, C-4, C-5, C-6 と帰属した. 次にアノマー炭素領域にある 99.6 ppm (9, 10) のシグナルを C-1' に, また proton off-resonance decoupling したスペクトルから, 62.3 (9), 61.9 ppm (10) を C-6' と帰属した. 9, 10 のイドース部を比較して見ると, 10 では 9 の C-3' にメトキシル基が結合しているから, 9 に比べて C-3' が低磁場シフトし, C-2' および C-4' が高磁場シフトしていると考えられる. このようにして, 9, 10 のイドース部のスペクトルを比較し, 9 の 72.2, 70.9, 70.3, 75.5 ppm, 10 の 69.3, 80.5, 67.0, 75.5 ppm のシグナルを C-2', C-3', C-4', C-5' と帰属した. Methylation シフトについては, 10 の C-3' が 9.6 ppm 低磁場へ, C-2', C-4' がそれぞれ 2.9 および 3.3 ppm 高磁場シフトしている. 杉山¹⁶⁾ は Cl 配座を持つ糖類で, 水酸基がエクソトリアル配向している場合は, ベーターシフト値が 0.5–2 ppm であると報告している. 9, 10 のシフト値が杉山の値よりいく分大きいのは, C-2', C-3', C-4' の置換基がアキシアル配向だからであろう.

O-(2,3-Anhydro- β -D-talopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-1,6-anhydro- β -D-glucopyranose (11) では, タロース部に 2,3-アンヒドロ構造を持っている. 11 の炭素の帰属は, まず, 1 と 11 のスペクトルを比較し, 104.4, 74.1 (二本分), 75.6, 66.6 ppm のシグナルを C-1, C-2, C-3, C-5, C-6 に, 低磁場にある 81.2 ppm のシグナルを C-4 と帰属した. また, proton off-resonance decoupling したスペクトルから 61.3 ppm のシグナルを C-6' に, 97.5 ppm のシグナルを C-1' と帰属した. 次に, Chart 2 に示した関連化合物, 2,3,4-tri-O-acetyl-1,6-anhydro- β -D-glucopyranose (20), O-(2,3-anhydro- β -D-talopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-2,3-di-O-acetyl-1,6-anhydro- β -D-glucopyranose (21), O-(4,6-di-O-acetyl-2,3-anhydro- β -D-talopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-2,3-di-O-acetyl-1,6-anhydro- β -D-glucopyranose (22) のスペクトルを測定し, 各炭素の帰属を行なった. すなわち, 9, 10 の場合と同様に, まず, 20, 21, 22 の 1,6-アンヒドログルコース部のシグナルを帰属し, 次いでタロース部のスペクトルを比較してみた. 22 では C-4' がアセチル化されているので, C-4' が 21 に比べて低磁場シフトし, C-3', C-5' がアセチル基のベーター効果により,¹⁷⁾ 高磁場にシフトしていることが考えられる. 一方, オキシラン環を形成している炭素は高磁場がわに現われることが報告されている.¹⁸⁾ これらの点から 21 の 52.7, 54.5, 62.3, 79.6 ppm のシグナルを, C-2', C-3', C-4', C-5' と帰属することができ, 22 についても Table III に示すように帰属した. このようにして得られたタロース部のシグナルに基づき, 11 のイドース部の 53.1, 54.6, 63.0, 79.6 ppm のシグナルを, C-2', C-3', C-4', C-5' と帰属した (Table III).

O- β -D-Galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-1,6:2,3-dianhydro- β -D-mannopyranose (12), O-(3-O-tosyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-1,6:2,3-dianhydro- β -D-mannopyranose (13) は, 1,6-アンヒドロマンノース部が三環構造を持つ 1,6:2,3-dianhydro- β -D-mannopyranose (23) から成っている. 12 のスペクトルは, 16 と 23 の化学シフトの文献値⁵⁾ を比較して帰属した (Table I). 13 では, 12 の C-3' にトシルオキシ基が結合しているので, 低磁場領域にある 85.6 ppm のシグナルを C-3' と帰属した. 12, 13 では 11 と同様に, オキシラン環を形成している炭素のシグナルが高磁場がわに現われる.

O- β -D-Galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)-O- β -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-1,6-anhydro- β -D-glucopyranose (14),¹⁹⁾ O-(2-acetamido-2-deoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 6)-O- β -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-1,6-anhydro- β -D-glucopyranose (15)²⁰⁾ は, 2 の C-6' に D-ガラクトースまたは N-アセチル-D-グルコサミンが β -グリコシド結合した三糖である. 14 と 15 の各炭素は, 2 と 16, または 2 と methyl 2-acetamido-2-deoxy- β -D-glucopyranoside (24) の化学シフトの文献値²¹⁾ を比較して帰属した (Table I).

以上の結果から, オリゴ糖の 1,6-アンヒドロ誘導体について ¹H-NMR および ¹³C NMR を測定すれば

- (1) C-1 が保護されているから α, β の混在が避けられる.
- (2) C-6 が低磁場シフトするために, C-6', C-6'' のシグナルを容易に識別できる.

Chart 2

TABLE III. ^{13}C Chemical Shifts of Ring Carbon Atoms

	Solvent	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	C-6'
1	Py.- d_5	104.0	73.3	75.2	73.6	78.1	66.3						
11	Py.- d_5	104.4	74.1	74.1	81.2	75.6	66.6	97.5	53.1	54.6	63.0	79.6	61.3
20	Py.- d_5	99.9	70.4	71.1	70.6	74.4	65.8						
21	Py.- d_5	99.7	70.6	71.1	75.3	74.7	65.6	98.0	52.7	54.5	62.3	79.6	61.2
22	Py.- d_5	99.9	70.5	70.9	74.9	73.7	65.7	98.0	51.6	51.6	65.3	76.4	62.3

The values of chemical shifts are in from TMS.

(3) $^1\text{H-NMR}$ において H-1 がシングレット, H-1', H-1'' がダブルレットで現われるから H-1 と H-1', H-1'' が区別され, さらに selective proton decoupling を行なえば, 各アノマー炭素を容易に帰属できる。

(4) 1,6-アンヒドロ糖部が IC 配座をとっているのて, たとえ同じ構成単糖から成るオリゴ糖でも, CI 配座を持つ他の構成単糖と ^{13}C NMR スペクトルにおいて差を生じ, 識別できる。
などの利点があり, オリゴ糖の構造決定に際して, きわめて有用な手段であることがわかった。

実 験 の 部

^{13}C NMR は日本電子 JNM-FX-100 装置を使用し, 使用データ点 8192 を処理できる JEC 980 computer を用いて 25.2 MHz で測定した。FT 条件は, パルス幅 $7\mu\text{s}$, パルス角度 45° , スペクトル幅 5000 Hz とし, サンプル 50—55 mg を 0.3—0.4 ml の D_2O または py-d_5 に溶かし, 外径 5 mm の測定管に入れ, 30° または 81° で測定した。 D_2O が溶媒のときには二重管を用い, テトラメチルシラン (TMS) を外部標準とし, py-d_5 のときには TMS を内部標準とした。化学シフトは TMS に対する δ 値として ppm 単位で示した。 $^1\text{H-NMR}$ は日本電子 JNM-MH-100 装置を用い, 100 MHz で TMS を内部標準として測定, 化学シフトは TMS に対する δ 値として ppm 単位で示した。

融点は柳本融点測定装置を用いた未補正值, 溶媒は減圧下 45°C 以下で濃縮, 旋光度はユニオン技術 PM-201 自動記録装置を用い 0.5 dm の長さの測定管で測定, IR スペクトルは日本電子 IRA-2 で測定した。薄層クロマトグラフィー (TLC) は 0.25 mm の Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck) プレート上で行ない, 展開溶媒には (A), CHCl_3 -acetone (3: 1, v/v) (B), 70% 2-PrOH-AcOEt (2: 1) を用い, 検出は 20% 硫酸を噴霧後, 加熱した。

O- β -D-Galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-1,6-anhydro-2-azido-2-deoxy- β -D-glucopyranose (5) O-(2,3-Di-O-acetyl-4,6-O-benzylidene- β -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-3-O-acetyl-1,6-anhydro-2-azido-2-deoxy- β -D-glucopyranose²²⁾ (152 mg) を無水 MeOH 3 ml に溶かし 0.5 N NaOMe の MeOH 溶液 0.3 ml を加え, 室温で 1 h 攪拌, Amberlite IR-120 (H^+) で中和, ろ過, ろ液を濃縮乾固する。残渣に 60% 酢酸 10 ml を加え 95°C で 2 h 加熱後, 反応液を濃縮乾固する。残渣を MeOH 4 ml に溶かし, シリカゲル 2 g にまぶし, シリカゲル 20 g に上乗せしてカラムクロマトグラフィー (CHCl_3 -MeOH, 3: 1, v/v) で精製し, 白色粉末 78 mg (83%) を得た。 $[\alpha]_D^{20} + 10.1^\circ$ ($c=1.01$, H_2O)。TLC: R_f 0.54 (solvent B)。 $^1\text{H-NMR}$ (D_2O): 5.96 (1H, s, H-1)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} :

2120 (N₃). *Anal.* Calcd C₁₂H₁₉N₃O₉·2H₂O: C, 37.41; H, 6.02; N, 10.90. Found: C, 37.06; H, 6.02; N, 10.82.

O-β-D-Idopyranosyl-(1→4)-1,6-anhydro-β-D-glucopyranose (9) O-(4,6-O-Benzylidene-2,3-di-O-acetyl-β-D-idopyranosyl)-(1→4)-2,3-di-O-acetyl-1,6-anhydro-β-D-glucopyranose²³⁾ (125 mg) を無水 MeOH 3 ml に溶かし, 0.5 N NaOMe 0.3 ml を加え, 5 と同様に脱アセチル化し, 白色粉末 60.1 mg (86%) を得た. $[\alpha]_D^{25} -30.6^\circ$ ($c=1.01$, H₂O). TLC: *R_f* 0.43 (solvent B). ¹H-NMR (D₂O): 5.94 (1H, s, H-1), IR $\nu_{\max}^{KBr}$ cm⁻¹: 3410 (OH) *Anal.* Calcd C₁₂H₂₀O₁₀·H₂O: C, 42.11; H, 6.48. Found: C, 42.32; H, 6.54.

O-(2,3-Anhydro-β-D-talopyranosyl)-(1→4)-1,6-anhydro-β-D-glucopyranose (11) アセテート 21 (300 mg) を無水 MeOH 5 ml に溶かし, 5% NaOMe の MeOH 溶液 0.5 ml を加え, 5 と同様に脱アセチル化, CHCl₃-MeOH から結晶化し, 吸湿性の針状晶 (220 mg, 94.4%), mp 197—198°C, $[\alpha]_D^{18} -60.5^\circ$ ($c=1.05$, MeOH) を得た. TLC: *R_f* 0.68 (solvent B). ¹H-NMR (py-d₅): 5.01 (1H, d, $J_{1',2'}=5$ Hz, H-1'), 5.84 (1H, s, H-1). *Anal.* Calcd C₁₂H₁₈O₉: C, 47.06; H, 5.92. Found: C, 46.77; H, 5.78.

O-β-D-Galactopyranosyl-(1→4)-1,6:2,3-dianhydro-β-D-mannopyranose (12) O-(4,6-O-Benzylidene-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-1,6:2,3-dianhydro-β-D-mannopyranose²²⁾ (132 mg) を 60% 酢酸 10 ml に溶かし, 5 と同様に脱ベンジリデン化し, 白色粉末 91 mg (88.8%) を得た. $[\alpha]_D^{19} -30^\circ$ ($c=0.81$, H₂O). TLC: *R_f* 0.55 (solvent B). ¹H-NMR (D₂O): 5.85 (1H, d, $J_{1,2}=3$ Hz, H-1). *Anal.* Calcd C₁₂H₁₈O₉·H₂OC, 44.45; H, 6.22. Found: C, 44.43; H, 6.30.

O-(3-O-Tosyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-1,6:2,3-dianhydro-β-D-mannopyranose (13) O-(4,6-O-Benzylidene-3-O-tosyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-1,6:2,3-dianhydro-β-D-mannopyranose²²⁾ (146 mg) を 60% 酢酸 10 ml に溶かし, 5 と同様に脱ベンジリデン化し, 白色粉末 (112 mg, 91.4%) を得た. $[\alpha]_D^{20} -10.5^\circ$ ($c=0.92$, H₂O). TLC: *R_f* 0.22 (solvent B). ¹H-NMR (D₂O): 2.18 (3H, s, C₆H₄CH₃), 5.84 (1H, d, $J_{1,2}=3$ Hz, H-1). *Anal.* Calcd C₁₉H₂₄O₁₁·S·1/2 H₂O: C, 48.61; 5.37. Found: C, 48.64; H, 5.43.

O-(2,3-Anhydro-β-D-talopyranosyl)-(1→4)-2,3-di-O-acetyl-1,6-anhydro-β-D-glucopyranose (21) O-(2,3-Anhydro-4,6-O-benzylidene-β-D-talopyranosyl)-(1→4)-2,3-di-O-acetyl-1,6-anhydro-β-D-glucopyranose²³⁾ (250 mg) を無水 MeOH 20 ml に溶かし, PdCl₂ (104 mg) から新しく調製した Pd 触媒²⁴⁾ 存在下, 室温で接触還元し脱ベンジリデン化する. 触媒をろ別したろ液を濃縮し, pyridine-MeOH から結晶化, 無色の板状晶 (180 mg, 94.2%), mp 167—168°C, $[\alpha]_D^{18} -71.3^\circ$ ($c=0.96$, MeOH) を得た. TLC: *R_f* 0.24 (solvent A). ¹H-NMR (py-d₅): 1.93, 2.02 (6H, each s, -COCH₃×2), 5.70 (1H, s, H-1). *Anal.* Calcd C₁₆H₂₂O₁₁: C, 49.23; H, 5.64. Found: C, 49.23; H, 5.66.

O-(4,6-Di-O-acetyl-2,3-anhydro-β-D-talopyranosyl)-(1→4)-2,3-di-O-acetyl-1,6-anhydro-β-D-glucopyranose (22) 11 (105 mg) を Ac₂O (5 ml) と pyridine (5 ml) で室温で一晩アセチル化した. 反応液を濃縮して得たシロップを, CH₂Cl₂ (30 ml) に溶かし, 氷水, 10% H₂SO₄ (10 ml×3), 氷水, 飽和重曹水, 氷水で洗い, MgSO₄ で乾燥, ろ過, ろ液を濃縮し, 無晶型粉末 (130 mg, 83.8%), $[\alpha]_D^{18} -92^\circ$ ($c=2.7$, CHCl₃) を得た. TLC: *R_f* 0.56 (solvent A). ¹H-NMR (py-d₅): 1.95, 2.04 (12H, each s, -COCH₃×4), 5.72 (1H, s, H-1). *Anal.* Calcd C₂₀H₂₆O₁₃: C, 50.63; H, 5.52. Found: C, 50.35; H, 5.40.

謝辞 本研究に当り, ¹H-NMR および ¹³C NMR を測定していただきました本学総合機器分析施設 熊谷登喜子氏に感謝いたします.

引用文献および注

- 1) D.D. Cox, E.K. Metzner, L.W. Cary, E.J. Reist, *Carbohydr. Res.*, **67**, 23 (1978); A.S. Shashkov, N.P. Arbatsky, V.A. Derevitskaya, N.K. Kochetkov, *ibid.*, **72**, 218 (1979); C.J. Unkefer, J.E. Gander, *J. Biol. Chem.*, **254**, 12131 (1979).
- 2) 松田秀人, 手島節三, 薬誌, **100**, 535 (1980).
- 3) R.G.S. Ritchie, N. Cyr, A.S. Perlin, *Can. J. Chem.*, **54**, 2301 (1976).
- 4) P.E. Pfeffer, K.M. Valentine, F.W. Parrish, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1265 (1979).
- 5) T. Trnka, M. Cerny, A. Ya. Shmyrina, A.S. Shashkov, A.F. Sviridov, O.S. Chizhov, *Carbohydr. Res.*, **76**, 39 (1979).
- 6) E. Breitmaier and W. Voelter, "¹³C NMR Spectroscopy," Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1978, p. 247.

- 7) S. Seo, Y. Tomita, K. Tori, Y. Yoshimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3331 (1978).
- 8) T. Takamura, T. Chiba, H. Ishihara, S. Tejima, *Chem. Pharm. Bull.*, **28**, 1804 (1980).
- 9) M. Nishio, T. Chiba, S. Tejima, *Chem. Pharm. Bull.*, in preparation.
- 10) W. Voelter, E. Breitmaier, E.B. Rathbone, A.M. Stephen, *Tetrahedron*, **29**, 3845 (1973).
- 11) M. Mori, M. Haga, S. Tejima, *Chem. Pharm. Bull.*, **22**, 1331 (1974).
- 12) Y. Okamori, M. Haga, S. Tejima, *Chem. Pharm. Bull.*, **21**, 2538 (1973).
- 13) M. Mori, S. Tejima, *Chem. Pharm. Bull.*, **29**, 421 (1981).
- 14) A.S. Perlin, B. Casu, H.J. Koch, *Can. J. Chem.*, **48**, 2596 (1970).
- 15) T. Chiba, S. Tejima, *Chem. Pharm. Bull.*, **26**, 3426 (1978).
- 16) H. Sugiyama, *Heterocycles*, **11**, 615 (1978).
- 17) M.R. Vignon, Ph.J.A. Vottero, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 2445.
- 18) J.B. Stothers, "Carbon-13 NMR Spectroscopy," Academic Press, New York, 1972, pp. 270—271; K.S. Kim, D.M. Vyas, W.A. Szarek, *Carbohydr. Res.*, **72**, 25 (1979).
- 19) T.G. Chung, H. Ishihara, S. Tejima, *Chem. Pharm. Bull.*, **26**, 2147 (1978).
- 20) H. Matsuda, H. Ishihara, S. Tejima, *Chem. Pharm. Bull.*, **27**, 2564 (1979).
- 21) S.J. Perkins, L.N. Johnson, D.C. Phillips, R.A. Dwek, *Carbohydr. Res.*, **59**, 19 (1977).
- 22) T. Takamura, T. Chiba, S. Tejima, *Chem. Pharm. Bull.*, **27**, 721 (1979).
- 23) T. Chiba, S. Tejima, *Chem. Pharm. Bull.*, **25**, 1049 (1977).
- 24) O.Th. Schmidt, W. Staab, *Chem. Ber.*, **87**, 388 (1954).