Thiosugars (第2報¹⁾) 2,3-Dithiohexopyranoside 類の Furanoside への異性化反応

小嶋正治,²⁾ 渡辺正純,^{2a)} 山口忠敏,²⁾ 石丸末明,^{2b)} 田口胤三²⁾

九州大学薬学部²⁾

Thiosugars. II.¹⁾ Isomerization of 2,3-Dithiohexopyranosides to Furanosides

MASAHARU KOJIMA,²⁾ MASAZUMI WATANABE,^{2a)} TADATOSHI YAMAGUCHI,²⁾

SUEAKI ISHIMARU,^{2b)} and TANEZO TAGUCHI²⁾

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyushu University²⁾

(Received May 6, 1976)

Treatment of methyl 4,6-O-benzylidene-2,3-dideoxy-2,3-epithio- α -D-allopyranoside (I), methyl 4,6-O-benzylidene-2,3-dideoxy-2,3-epithio- α -D-mannopyranoside (II), and methyl 4,6-O-benzylidene-2,3-dideoxy-2,3-di-S-benzyl-2,3-dithio- α -D-altropyranoside (XVII) with Amberlite IR-120 (H⁺) in 80% methanol, resulted in hydrolytic cleavage of each benzylidene group, followed by isomerization of these methyl pyranosides to the corresponding methyl furanosides.

2,3-Epithio 糖は thio 糖あるいは deoxy 糖の合成の出発物質として興味ある化合物であり, methyl 4,6-O-benzylidene-2,3-dideoxy-2,3-epithio- α -D-allopyranoside (I) が Goodman ら³⁾ により, また methyl 4,6-O-benzylidene-2,3-dideoxy-2,3-epithio- α -D-mannopyranoside (II) が著者ら⁴⁾ により合成された. 著者らは今回これらの epithio 糖の脱硫反応および脱ベンジリデン化反応を検討したところ, 脱ベンジリデン化において 80% MeOH 中 Amberlite IR-120 (H⁺) を触媒として用いた場合 furanose 型への異性化が起こることを見出した.

まず I および II を Raney Ni で EtOH 中加熱下脱硫すると脱ベンジリデン化が同時に起こり, いずれからでも methyl 2,3-dideoxy- α -D-erythro-hexopyranoside (IV) が得られた. この反応において, 脱硫と脱ベンジリデン化のいずれが先行するかを検討するため, より緩和な条件として室温で反応を行うと, いずれからでも methyl

Chart 1

1) 第1報: 小嶋正治, 渡辺正純, 田口胤三, 薬誌, 96, 905 (1976).

2) Location: Maidashi 3-1-1, Higashi-ku, Fukuoka, 812, Japan; a) Present address: Central Research Division, Takeda Chemical Industries, Ltd. Juso-Nishinocho, Higashiyodogawa-ku, Osaka; b) Present address: Research Lab. Nippon Merck-Banyu Co., Ltd. Kamimutuna-cho, Okazaki-shi, Aichi.

3) J.E. Christensen, L. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3827 (1961).

4) M. Kojima, M. Watanabe, T. Taguchi, *Tetrahedron Letters*, 1968, 839.

4,6-O-benzylidene-2,3-dideoxy- α -D-erythro-hexopyranoside (III) が得られたので、脱硫反応が先行することが確かめられた。

つぎに I および II の脱ベンジリデン化を検討した。すでに Goodman ら³⁾ は I を 80% MeOH 中 Amberlite IR-120 (H^+) [以下 resin (H^+) と略す] 触媒で 50—55° に 55 hr 加熱して加水分解を行い、mp 120—129°, $[\alpha]_D -126^\circ$ (あるいは mp 114—131°, $[\alpha]_D -124^\circ$) の結晶を得ている。彼らは融点に幅があるのは、主生成物の methyl 2,3-dideoxy-2,3-epithio- α -D-allopyranoside に、これの β 異性体が幾分混在するためであろうと推察している。著者らは彼らの方法を追試したところ、mp 123—132°, $[\alpha]_D -120^\circ$ の結晶を得た。この結晶は benzene より再結晶しても融点の上昇は見られず、また融点と旋光度は Goodman らの文献値にほぼ一致している。しかし薄層クロマトグラフィー (TLC) で検討したところ明らかに不純物の混在が認められた。それゆえ、シリカゲルカラムクロマトグラフィー ($CHCl_3$ -AcOH) により精製したところ、mp 133.5—134.5°, $[\alpha]_D -108^\circ$ の結晶 (V) を得ることができた。精製により融点は上昇するとともに一定になり、比旋光度は $-120^\circ \rightarrow -108^\circ$ とややプラス側に移行したので、Goodman らが推察している、よりマイナス性を示す β 体が除去されたともいえる。しかし V を Raney Ni で脱硫したところ、生成物として $[\alpha]_D -109^\circ$ のシロップ (VI) が得られた。VI は元素分析値が IV と一致するが、旋光度および赤外線吸収 (IR) は IV と一致せず全く別個の化合物であった。この結果から、V は methyl 2,3-dideoxy-2,3-epithio- α -D-altropyranoside であることは疑わしいと言える。

つぎに II を同様に 55 hr 加熱して脱ベンジリデン化を行ったところ、mp 106—114°, $[\alpha]_D +5^\circ$ の結晶を得た。この結晶も benzene から再結晶しても融点の上昇は見られないが、TLC 上、不純物の混在が認められた。そこでシリカゲルカラムクロマトグラフィー ($CHCl_3$ -AcOEt) で精製すると、mp 116.5—117.5°, $[\alpha]_D +9^\circ$ の結晶 (VII) が得られた。VII も元素分析値は脱ベンジリデン体に一致するが、VII を Raney Ni で脱硫すると $[\alpha]_D +125^\circ$ のシロップ (VIII) を与える。VIII の元素分析値は IV のそれと一致するが、旋光度および IR は異なっており、また VI と一致しない。

以上の結果は、I および II の Raney Ni による脱硫反応時、あるいは resin (H^+) 触媒による脱ベンジリデン化反応の際に、糖の構造に変化がおこったことになる。しかし Raney Ni による脱硫反応では I および II から、いずれも同一の III あるいは IV を生成しているので、構造に変化が起こるのは resin (H^+) による脱ベンジリデン化の時である可能性が強い。

糖の脱ベンジリデン化については種々の酸触媒による加水分解が知られているので、酸の種類を変えて I および II の脱ベンジリデン化を検討した。まず Myers ら⁵⁾ の方法により、アセトン中シュウ酸による加水分解を検討した。I をアセトン中シュウ酸の存在下加熱し、生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー ($CHCl_3$) で精製すると、mp 113.5—114.5°, $[\alpha]_D +198^\circ$ の結晶 (IX) が得られた。ついで II を同様に Myers らの方法で脱ベンジリデン化すると $[\alpha]_D +138^\circ$ のシロップ (X) が得られる。IX および X はいずれも元素分析値が脱ベンジリデン体のそれらに一致した。IX および X を Raney Ni で脱硫すると、いずれからも IV に一致するシロップを生成する。つぎに Buchanan ら⁶⁾ の方法により、I あるいは II をアセトン中 0.01N 硫酸で 6 hr 加熱して脱ベンジリデン化を行ったが、この場合も I からは IX が、II からは X が生成した。

以上の結果、I および II は resin (H^+) による脱ベンジリデン化の際に、構造に変化が起ったことは明らかである。ここでまず問題となることは、Myers らあるいは Buchanan らの方法による加水分解では何ら異常反応が起こらず、resin (H^+) による脱ベンジリデン化の場合にのみ異常反応が起こったことである。Resin (H^+) を触媒とする反応では 80% MeOH 中長時間加温しているので anomerization を起こしたことも考えられる。しかし I および II を resin (H^+) で脱ベンジリデン化して得られた V および VII の脱硫成績体 (VI および VIII) は、それぞれ別個の化合物であり、またいずれも IV とは一致しないことから、単なる anomerization を起こしたとは考えられない。

この現象を推測すると、pyranoside から furanoside への環縮小が起こることが考えられる。この点をたしかめるため、過ヨウ素酸塩による酸化をこころみ vicinal 水酸基の有無を検討した。すなわち、furanoside では 5 および 6 位の水酸基は隣接しているため酸化開裂をうけて HCHO が生成するはずである。IX, X, V および

5) W.H. Myers, G.J. Robertson, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 8 (1943).

6) J.G. Buchanan, J.C.P. Schwarz, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4770.

VII について過ヨウ素酸による酸化を試みたところ, IX と X は過ヨウ素酸と反応しないが, V と VII は反応していずれも HCHO が生成することを確認した. この結果 V と VII はいずれも furanoside であり, VI と VIII は互に anomer の関係にあるとするのが最も合理的である. 従ってより左旋性の VI が β 配位であり, VIII は α 配位と指定できる.⁷⁾ すなわち, VI は methyl 2,3-dideoxy- β -D-erythro-hexofuranoside, VIII は methyl 2,3-dideoxy- α -D-erythro-hexofuranoside とそれぞれ決定された. 従って V は methyl 2,3-dideoxy-2,3-epithio- β -D-allofuranoside, VII は methyl 2,3-dideoxy-2,3-epithio- α -D-mannofuranoside である.

以上述べたごとく, I および II の 80% MeOH 中 resin (H^+) 触媒による脱ベンジリデン化においては, pyranoside $\rightarrow$ furanoside 異性化が起こることが明らかになったが, このような異性化反応は脱ベンジリデン化

Chart 2

7) V および VI の β 配位, VII および VIII の α 配位, またそれぞれの furanoside 構造についての化学的証明は別途報告する.

後, すなわち, まず IX あるいは X が生成した後に起こることが当然推察される. この点を確認するために, IX を 80% MeOH 中, resin (H^+) の存在下 50—55° で 54 hr 加温したところ, V を 61.0% の収率で, また同様にして X を 50—55° で 50 hr 加温して, VII を 74.5% の収率でそれぞれ得ることが出来た. なおさらに脱ベンジリデン化後異性化が起こることは, I の 80% MeOH 中 resin (H^+) による加水分解を 2 hr にとどめたところ, 71.2% の収率で IX を純粋に取り出すことが出来たので確定的になった.

以上のように, 2,3-epithiopyranoside である IX および X は, 80% MeOH 中 resin (H^+) 触媒により長時間加熱すると, furanoside に異性化するが, このような異性化が 2,3-epithio 糖に特異的なものであるか否かを確かめるために, 硫黄を含まない糖について検討した. Methyl 4,6-O-benzylidene- α -D-glucopyranoside (XI), methyl 4,6-O-benzylidene- α -D-altropyranoside (XII), methyl 2,3-anhydro-4,6-O-benzylidene- α -D-mannopyranoside (XIII) および methyl 2,3-anhydro- α -D-mannopyranoside (XIV) を, 80% MeOH 中 resin (H^+) の存在下長時間加熱を試みたが, XI, XII, XIII からはいずれも単に脱ベンジリデン化のみされた methyl α -D-glucoside (XV) (96.4%), methyl α -D-altropyranoside (XVI) (77.7%), methyl 2,3-anhydro- α -D-mannopyranoside (XIV) (66.2%) がそれぞれ得られたのみであり, また XIV からは XVI を 28.6% で得たが, これは 2,3-anhydro 環が酸触媒により altrose 配位に開環したものである. 結局いずれも furanoside への異性化は起こらないことが確かめられた.

つぎに 2,3-dithio 糖の例として methyl 4,6-O-benzylidene-2,3-dideoxy-2,3-di-S-benzyl-2,3-dithio- α -D-altropyranoside (XVII)¹⁾ の resin (H^+) による加水分解を試みた. すなわち, XVII を 80% MeOH 中 resin (H^+) と 50—55° で 76 hr 加熱後, シリカゲルクロマトグラフィー (AcOEt) で精製すると, $[\alpha]_D^{+92}$ のシロップ (XVIII) が 78% の収率で得られた. XVIII の元素分析値は脱ベンジリデン体と一致する. この構造を検討するために, XVIII を Raney Ni で脱硫したところ生成物は VIII であった. すなわち, XVIII は furanoside へ異性化した methyl 2,3-dideoxy-2,3-di-S-benzyl-2,3-dithio- α -D-altrofuranside と決定された.

以上の結果から, resin (H^+) で異性化を起こす可能性のある糖は 2,3-epithio 糖に限定されず 2 および 3 位 (あるいはそのいずれか) が硫黄で置換された pyranohexoside に限定されることになる.

実 験 の 部

Methyl 4,6-O-Benzylidene-2,3-dideoxy-2,3-epithio- α -D-allopyranoside (I) Christensen ら³⁾ の方法により合成した. mp 164—166°.

Dimethyl 2,2'-Dithiobis(4,6-O-benzylidene-2-deoxy- α -D-altropyranoside)⁴⁾ Methyl 2,3-anhydro-4,6-O-benzylidene- α -D-allopyranoside⁵⁾ 17 g, ammonium thiocyanate 27.5 g, methyl cellosolve 340 ml の混合物を油浴上 100—105° にて 17 hr 加熱後, 褐色反応液を 1000 ml の氷水中に注加し, 析出する結晶をろ取. 水洗, 乾燥して融点 60—100° の淡褐色結晶 17 g を得. EtOH に溶かして, 活性炭処理し, mp 170—173° (80° にて一度発泡し再び結晶化後溶ける) の結晶 12.16 g (63.5%) を得. 元素分析のため EtOH より再結晶して無色柱状晶. mp 180°. $[\alpha]_D^{20} +123^\circ$ ($c=1.0$, $CHCl_3$). Anal. Calcd. $(C_{14}H_{17}O_5S)_2$: C, 56.54; H, 5.76. Found: C, 56.46; H, 5.89.

Dimethyl 2,2'-Dithiobis(4,6-O-benzylidene-2-deoxy-3-O-methansulfonyl- α -D-altropyranoside)⁴⁾ Disulfide (mp 165—172°) 6.0 g を dry pyridine 36 ml に溶解し, 氷冷下 mesylchloride 3.63 g を滴下して加える. 一夜室温放置後氷水 500 ml 中に注加し析出する結晶をろ取し, 水洗, 乾燥. mp 174—176° (decomp.) の結晶 7.26 g (96.0%) を得. AcOEt より再結晶して mp 171° (decomp.) $[\alpha]_D^{25} +185^\circ$ ($c=1.0$, $CHCl_3$). IR ν_{max}^{NaCl} cm^{-1} : 1180, 1370 (sulfate ester). Anal. Calcd. $C_{30}H_{38}O_{14}S_4$: C, 48.00; H, 5.10. Found: C, 48.48; H, 5.18.

Methyl 4,6-O-Benzylidene-2,3-dideoxy-2,3-epithio- α -D-mannopyranoside (II) Mesylate 0.5 g の pyridine (10 ml) 溶液に, $NaBH_4$ 0.068 g を加え室温で一晩かくはん後, 100 ml の H_2O に注加する. 析出する結晶をろ取し, 水洗, 乾燥して, mp 156—157° の結晶 0.356 g (95.7%) を得. Dry EtOH より再結晶して 0.316 g (84.9%) を得. mp 157—157.5°. $[\alpha]_D^{20} +30^\circ$ ($c=1.0$, $CHCl_3$). Anal. Calcd. $C_{14}H_{16}O_4S$: C, 60.00; H, 5.75. Found: C, 59.68; H, 5.75.

Methyl 4,6-O-Benzylidene-2,3-dideoxy- α -D-erythro-hexopyranoside (III) a) I 1.5 g を dioxane 150 ml に溶解し, Raney Ni W-4 7.5 g を加え, 室温で 30 min かくはんする, その後さらに Raney Ni W-4 7.5 g を加え, 室温で 3 hr かくはん後, セライトを通して触媒を除去する. ろ液は減圧下溶媒留去し, 無色シロップ 1.11 g を得. シリカゲルクロマトグラフィー ($CHCl_3$) で精製し, mp 80° の結晶 0.49 g (37%) を得. 元素分析のため

8) N.K. Richtmyer, C.S. Hudson, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1727 (1941).

め *n*-heptane より再結晶して無色針状晶. mp 85—87°. $[\alpha]_D^{25} + 117^\circ$ ($c=2.0$, CHCl_3). Anal. Calcd. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$: C, 67.18; H, 7.25. Found: C, 67.34; H, 7.51.

b) II 0.86 g を dry EtOH 100 ml に溶解し, Raney Ni W-4 4.3 g を加え室温にて 2 hr かくはん後, セライトを通して触媒をろ去し, ろ液は減圧下溶媒を留去. 無色シロップを得. シリカゲルクロマトグラフィー (CHCl_3) で精製して mp 80° の結晶 0.356 g (46.9%) を得. 昇華 (80—82°, 0.03 mmHg) して mp 88° の結晶を得.

Methyl 2,3-Dideoxy- α -D-erythro-hexopyranoside (IV) I 300 mg を dry EtOH 30 ml に溶解し, Raney Ni W-4 3.0 g を加え, 水浴上 30 min 還流. セライトを通して触媒をろ去. ろ液は減圧下溶媒留去し, 無色シロップ 115 mg (66.0%) を得. $[\alpha]_D^{25} + 165^\circ$ ($c=1.0$, CHCl_3). Anal. Calcd. $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_4$: C, 51.84; H, 8.70. Found: C, 51.79; H, 8.94.

Methyl 2,3-Dideoxy-2,3-epithio- β -D-allofuranoside (V) a) I 1.2 g を 80% MeOH 120 ml に溶解し, Amberlite IR 120 (H^+) 5.2 g を加えて, 55° で 60 hr かくはんした後セライトを通して resin をろ去する. ろ液は減圧下溶媒を留去して結晶を得. シリカゲルクロマトグラフィー (CHCl_3 : AcOEt=1:2) で精製し mp 120—129° の結晶 600 mg (73.2%) を得. Benzene より再結して針状晶, 540 mg (65.9%). mp 133.5—134.5°. $[\alpha]_D^{25} - 108^\circ$ ($c=1$, MeOH). Anal. Calcd. $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$: C, 43.75; H, 6.29. Found: C, 43.96; H, 6.41.

b) IX 0.931 g を 80% MeOH 93 ml に溶解し, Amberlite IR 120 (H^+) 4.2 g を加え, 55° で 50 hr かくはん後セライトを通して resin をろ去し, ろ液は減圧下溶媒を留去. mp 104—112° の結晶を得. シリカゲルクロマトグラフィー (CHCl_3 : AcOEt=1:2) で精製し, mp 122—127° の無色絹糸状晶 0.747 g (80.2%) を得. Benzene より再結して針状晶, 0.694 g (74.5%). mp 134°.

Methyl 2,3-Dideoxy- β -D-erythro-hexofuranoside (VI) V 6.95 g を dry EtOH 100 ml に溶解し, 氷冷下, Raney Ni W-4 27 g を加え, 室温で 6 hr かくはんする. 遠心分離機で Raney Ni を沈降させ上澄液を減圧下溶媒留去しシロップを得. シリカゲルクロマトグラフィー (AcOEt: CHCl_3 =4:1) で精製し淡黄色の結晶 4.28 g (73.2%) を得. 昇華 (80—85°, 3 mmHg) 精製して無色結晶を得. mp 41—42°. $[\alpha]_D^{25} - 109^\circ$ ($c=1.1$, CHCl_3). Anal. Calcd. $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_4$: C, 51.84; H, 8.70. Found: C, 51.90; H, 8.75.

Methyl 2,3-Dideoxy-2,3-epithio- α -D-mannofuranoside (VII) a) II 310 mg を 80% MeOH 30 ml に溶解し, Amberlite IR120 (H^+) 1.5 g を加えて, 55° で 55 hr かくはんする. セライトを通して resin をろ去し, ろ液は減圧下溶媒を留去し結晶を得. シリカゲルクロマトグラフィー (CHCl_3 : AcOEt=1:1) で精製して mp 114—116° の結晶 120 mg (56%) を得. Benzene より再結晶し, 無色針状晶. mp 116.5—117.5°. $[\alpha]_D^{25} + 9^\circ$ ($c=0.6$, MeOH). Anal. Calcd. $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$: C, 43.75; H, 6.29. Found: C, 43.84; H, 6.16.

b) X 0.5 g を 80% MeOH 50 ml に溶解し, Amberlite IR120 (H^+) 2.5 g を加え, 50—55° で 54 hr かくはんする. セライトを通して resin をろ去し, ろ液は減圧下溶媒留去し結晶を得. シリカゲルクロマトグラフィー (CHCl_3 : AcOEt=1:1) で精製し, mp 114—116° の結晶 0.349 g (69.8%) を得. Benzene より再結晶して無色針状晶 0.305 g (61.0%). mp 116—117°.

Methyl 2,3-Dideoxy- α -D-erythro-hexofuranoside (VIII) VII 1 g を dry EtOH 25 ml に溶解し, Raney Ni W-4 6 g を加え, 室温で 2 hr かくはんする. セライトを通して触媒をろ去し, シロップを得. シリカゲルクロマトグラフィー (AcOEt) で精製し, 無色シロップ 0.519 g (63.0%) を得. $[\alpha]_D^{25} + 125^\circ$ ($c=1.0$, CHCl_3). Anal. Calcd. $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_4$: C, 51.84; H, 8.70. Found: C, 51.81; H, 8.45.

Methyl 2,3-Dideoxy-2,3-epithio- α -D-allopyranoside (IX) a) I 1 g を 90% acetone 100 ml に溶解し, シュウ酸 3 g を加えて水浴上 6 hr 還流. 放冷後炭酸バリウム 15 g を加え, 室温で 24 hr かくはんする. グラスフィルターで不溶物をろ去し, ろ液は減圧下約 10 ml まで濃縮し, ether を加えて ether 可溶物を除き, 水層は減圧下さらに濃縮して結晶を得. シリカゲルクロマトグラフィー (AcOEt) で精製し mp 108—113° の結晶 0.36 g (51.4%) を得. benzene より再結晶して無色針状晶. mp 113.5—114.5°. $[\alpha]_D^{25} + 198^\circ$ ($c=1.0$, MeOH). Anal. Calcd. $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$: C, 43.75; H, 6.29. Found: C, 43.83; H, 6.20.

b) I 1.5 g を 80% MeOH 180 ml に溶解し, Amberlite IR120 (H^+) 5 g を加え, 40—50° で 2 hr かくはんする. セライトを通して resin をろ去し, ろ液は減圧下溶媒を留去. シリカゲルクロマトグラフィー (AcOEt) で精製して 0.733 g (71.2%) の結晶を得. IR にて同定.

c) I 2 g を acetone 80 ml に溶解し, 0.01N H_2SO_4 40 ml を加え, 水浴上 6 hr 還流後, 減圧下 acetone を留去し, 残留物に H_2O 40 ml を加え, benzene にて benzaldehyde を抽出して除く. 水層を Amberlite IRA-410 で中和後, resin をろ去し, ろ液は減圧下濃縮しシロップを得. シリカゲルクロマトグラフィー (AcOEt) で精製し, 無色針状晶 554.9 mg (40.5%) を得. IR により同定.

Methyl 2,3-Dideoxy-2,3-epithio- α -D-mannopyranoside (X) a) II 3 g を 90% acetone 300 ml に溶解し, シュウ酸 9 g を加え, 水浴上 6 hr 還流. 放冷後炭酸バリウム 45 g を加え, 室温で 24 hr かくはんする. グラスフィルターで不溶物をろ去し, ろ液は減圧下溶媒を留去. シロップ 1.4 g (67.3%) を得. シリカゲルクロマトグラフィー (CHCl_3) で精製し, 無色シロップ 1.2 g (57.7%) を得. $[\alpha]_D^{25} + 138^\circ$ ($c=0.3$, MeOH). Anal. Calcd. $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$: C, 43.75; H, 6.29. Found: C, 43.91; H, 6.33.

b) II 2 g を acetone 80 ml に溶解し, 0.01N H_2SO_4 40 ml を加えて, 水浴上 5.5 hr 還流. 減圧下 acetone

を留去し、残留物に H_2O 40 ml を加えて、benzene にて benzaldehyde を抽出して除く。水層を Amberlite IRA-410 で中和後、resin をろ去し、ろ液は減圧下濃縮してシロップを得。シリカゲルクロマトグラフィー (CHCl_3) で精製し、無色シロップ 619.4 mg (45.2%) を得。IR により同定した。

Methyl 2,3-Dideoxy-2,3-epithio- β -D-allofuranoside (V) の NaIO_4 酸化 V 100 mg を H_2O 4 ml にけんたくし、 NaIO_4 - H_2O 溶液 (NaIO_4 110 mg) 4 ml を加え、室温で 1 hr かくはんする。その後反応液を水蒸気蒸留に付し、留液を dimedone- H_2O 溶液 (dimedone 144 mg, H_2O 30 ml) 中に導入する。析出する針状晶 (mp 176—178°) をろ取りホルマリンジメドン誘導体 104.4 mg (68.6%) を得。EtOH より再結晶して 77 mg (50.6%) を得。mp 190—191°. ⁹⁾ *Anal.* Calcd. $\text{C}_{17}\text{O}_{24}\text{O}_4$: C, 69.83; H, 8.27. Found: C, 69.67; H, 8.16. 標品¹⁰⁾ と IR により同定。

Methyl 2,3-Dideoxy-2,3-epithio- α -D-mannofuranoside (VII) の NaIO_4 酸化 V と同様の操作によりジメドン誘導体を 92.34 mg (60.7%) 得て、HCHO の生成を確認。

Methyl 2,3-Dideoxy-2,3-di-S-benzyl-2,3-dithio- α -D-altrofuranside¹⁾ (XVIII) の NaIO_4 酸化 V と同様の操作により、XVIII 100 mg よりジメドン誘導体を 90.21 mg (60.0%) 得て、HCHO の生成を確認。

また IX, X および methyl α -D-glucopyranoside のそれぞれにつき、 NaIO_4 酸化を行なったが、HCHO の生成を認めなかった。

Methyl 4,6-O-Benzylidene- α -D-glucopyranoside (XI) の Amberlite IR120 (H^+) による加水分解 XI 5 g を 80% MeOH 500 ml に溶解し、Amberlite IR120 (H^+) 22.5 g を加え、50—55° で 26 hr かくはん後セライトを通して resin をろ去。ろ液は減圧下溶媒留去し無色結晶 (mp 160—165°) 3.43 g (96.4%) を得。MeOH より再結晶して methyl α -D-glucoside (XV) 3.15 g (88.8%) を得。 $[\alpha]_D^{25} + 155^\circ$ ($c=1.0$, H_2O)。標品と IR により同定。

Methyl 4,6-O-Benzylidene- α -D-altropyranoside (XII) の Amberlite IR120 (H^+) による加水分解 XII 2 g を 80% MeOH 200 ml に溶解し、Amberlite IR120 (H^+) 9 g を加え、50—55° で 52 hr かくはんする。セライトを通して resin をろ去し、ろ液は減圧下溶媒留去し、無色結晶を得。シリカゲルクロマトグラフィー (MeOH: $\text{CHCl}_3=1:2$) で精製し、methyl α -D-altropyranoside (XVI) 1.065 g (77.7%) を得。 $[\alpha]_D^{25} + 125^\circ$ ($c=1.2$, H_2O)。標品と IR により同定。

Methyl 2,3-Anhydro-4,6-O-benzylidene- α -D-mannopyranoside (XIII) の Amberlite IR120 (H^+) による加水分解 XIII 2 g を 80% MeOH 200 ml に溶解し、Amberlite IR120 (H^+) 18 g を加え、50—55° で 41 hr かくはんする。セライトを通して resin をろ去し、ろ液は減圧下溶媒を留去し、シロップを得。シリカゲルクロマトグラフィー (AcOEt) で精製し、原料を 0.43 g (21.2%) 回収すると共に、mp 80—82° の無色プリズム晶を得。Acetone-pet. ether より再結晶して methyl 2,3-anhydro- α -D-mannopyranoside (XIV) 0.904 g (66.2%) を得。mp 111°. *Anal.* Calcd. $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5$: C, 47.72; H, 6.87. Found: C, 47.40; H, 6.79.

Methyl 2,3-Anhydro- α -D-mannopyranoside (XIV) の Amberlite IR120 (H^+) による加水分解 XIV 1.34 g を 80% MeOH 134 ml に溶解し、Amberlite IR120 (H^+) 6 g を加え、50—55° で 36 hr かくはんする。セライトを通して resin をろ去し、ろ液は減圧下溶媒を留去して、シロップを得。シリカゲルクロマトグラフィー (CHCl_3 : AcOEt=10:3) で精製し、シロップとして XVI を 0.42 g (28.6%) 得。標品と IR により同定。 *Anal.* Calcd. $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_6$: C, 43.29; H, 7.27. Found: C, 43.08; H, 7.53.

Methyl 2,3-Dideoxy-2,3-di-S-benzyl-2,3-dithio- α -D-altrofuranside (XVIII) XVII 4.2 g を 80% MeOH 300 ml に溶解し、Amberlite IR120 (H^+) 18 g を加え、50—55° にて 76 hr かくはんする。セライトを通し、resin をろ去。ろ液は減圧下濃縮し、残渣を CHCl_3 で抽出。抽出層は水洗、乾燥 (Na_2SO_4) 後、 CHCl_3 留去し褐色シロップ 2.7 g (78.0%) を得。シリカゲルクロマトグラフィー (AcOEt) で精製し、無色シロップ 2.6 g (75.0%) を得。 $[\alpha]_D^{25} + 92^\circ$ ($c=1.0$, CHCl_3)。 *Anal.* Calcd. $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{S}_2$: C, 62.04; H, 6.45. Found: C, 62.51; H, 6.55.

XVIII を Raney Ni W-4 により脱硫して IV を得。

謝辞 元素分析を担当されました九州大学薬学部元素分析室および九州大学理学部中央元素分析所の諸氏に感謝の意を表します。

9) 百瀬 勉, “有機定性分析,” 第2改訂第5版, 広川書店, 東京, 1963, p. 247.

10) 市販品ホルマリシンと dimedone より生成。