

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6047309号
(P6047309)

(45) 発行日 平成28年12月21日 (2016. 12. 21)

(24) 登録日 平成28年11月25日 (2016. 11. 25)

(51) Int. Cl.	F 1
A 6 1 K 31/7032 (2006. 01)	A 6 1 K 31/7032
A 6 1 P 35/00 (2006. 01)	A 6 1 P 35/00
A 6 1 K 45/00 (2006. 01)	A 6 1 K 45/00
C 0 7 H 15/04 (2006. 01)	C 0 7 H 15/04 D

請求項の数 4 (全 80 頁)

(21) 出願番号	特願2012-121422 (P2012-121422)	(73) 特許権者	000125347
(22) 出願日	平成24年5月28日 (2012. 5. 28)		学校法人近畿大学
(65) 公開番号	特開2013-237659 (P2013-237659A)		大阪府東大阪市小若江3丁目4番1号
(43) 公開日	平成25年11月28日 (2013. 11. 28)	(74) 代理人	100075557
審査請求日	平成27年5月12日 (2015. 5. 12)		弁理士 西教 圭一郎
(31) 優先権主張番号	特願2011-119797 (P2011-119797)	(72) 発明者	杉浦 麗子
(32) 優先日	平成23年5月27日 (2011. 5. 27)		大阪府東大阪市小若江3-4-1 学校法人近畿大学内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	村岡 修
(31) 優先権主張番号	特願2012-97198 (P2012-97198)		大阪府東大阪市小若江3-4-1 学校法人近畿大学内
(32) 優先日	平成24年4月20日 (2012. 4. 20)	(72) 発明者	筒井 望
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		大阪府東大阪市小若江3-4-1 学校法人近畿大学内
前置審査			
		最終頁に続く	

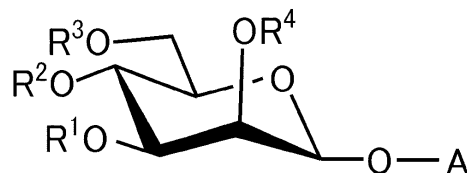
(54) 【発明の名称】 抗腫瘍剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (1)

【化 1】



… (1)

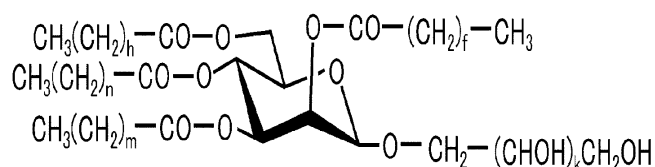
(式 (1) 中、 $R^1 \sim R^4$ は、同一または異なって、炭素数 3 ～ 16 のアルカノイル基であり、A は炭素数 3 ～ 7 の糖アルコール残基または炭素数 2 もしくは 3 の多価アルコール残基であることを表す)

で示される糖グリコシド化合物もしくはその薬理学的に許容しうる塩を有効成分とすることを特徴とする抗腫瘍剤。

【請求項 2】

式 (1 a)

【化 2】



… (1 a)

10

(式中、f、h、mおよびnは、それぞれ1～14の整数を表し、kは1～5の整数であることを表す)

で示される糖脂質グリコシド化合物もしくはその薬理的に許容しうる塩を有効成分とすることを特徴とする請求項1項に記載の抗腫瘍剤。

【請求項 3】

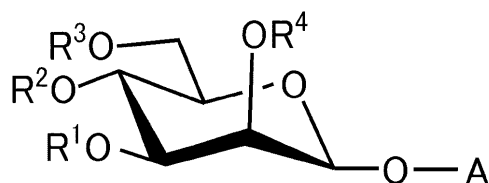
式(1a)において、f、h、mおよびnは、2～8の整数であることを表し、 $-CH_2-(CHOH)_k-CH_2OH$ が炭素数4～7の糖アルコール残基もしくはグリセリン残基であることを特徴とする請求項2に記載の抗腫瘍剤。

20

【請求項 4】

式(1)

【化 3】



… (1)

30

(式中、 $R^1 \sim R^4$ は、同一または異なって、炭素数3～16のアルカノイル基を表し、Aは炭素数3～7の糖アルコール残基または炭素数2もしくは3の多価アルコール残基であることを表す)

で示される糖脂質グリコシド化合物もしくはその薬理的に許容しうる塩と、抗腫瘍剤とを、有効成分とすることを特徴とする抗腫瘍剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規糖脂質グリコシド化合物もしくはその薬理的に許容し得る塩を有効成分とする抗腫瘍剤に関する。

40

【背景技術】

【0002】

本発明は、本発明者らが開発した新規スクリーニング法によって発見された新規化合物を有効成分とする抗腫瘍剤である。アグリコンとしてペンチトールおよびヘキシトール鎖を有し、母核となるマンノース環上の水酸基がすべて中鎖脂肪酸でエステル化された当該化合物は、特にすぐれた腫瘍細胞の増殖を抑制する新規な糖脂質グリコシドであり、抗腫瘍剤として有用である。

糖脂肪酸エステル化合物としては、マンノース環の水酸基をすべて脂肪酸エステルとした化合物が知られている(特許文献1)が、本発明の糖脂質グリコシドが抗腫瘍作用を有

50

することは全く知られていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特表2006-504752号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献1の化合物は、グリコシド結合を有しない点で、本発明の糖脂質グリコシド化合物とは明確に相違し、かつ脂漏性乾燥皮膚の治療等に用いられるものであって、抗腫瘍作用を有しない。

10

本発明は、優れた抗腫瘍剤を提供しようとするものである。

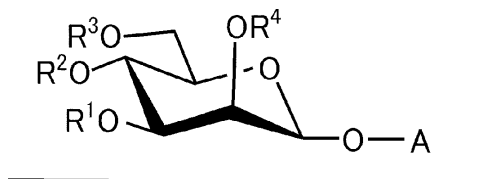
【課題を解決するための手段】

【0005】

すなわち、本発明は、

式(1)

【化1】



20

… (1)

(式(1)中、R¹～R⁴は、同一または異なって、炭素数3～16のアルカノイル基であり、Aは炭素数3～7の糖アルコール残基または炭素数2もしくは3の多価アルコール残基であることを表す)

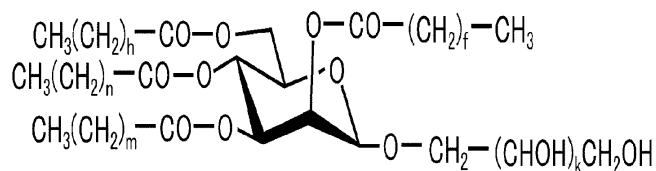
で示される糖グリコシド化合物もしくはその薬理学的に許容しうる塩を有効成分とすることを特徴とする抗腫瘍剤。

30

【0008】

式(1a)

【化2】



40

… (1a)

(式中、f、h、mおよびnは、それぞれ1～14の整数を表し、kは1～5の整数であることを表す)

で示される糖脂質グリコシド化合物もしくはその薬理学的に許容しうる塩を有効成分とすることを特徴とする。

【0009】

また本発明は、式(1a)において、f、h、mおよびnは、2～8の整数であることを表し、-CH₂-(CHOH)_k-CH₂OHが炭素数4～7の糖アルコール残基もしくは

50

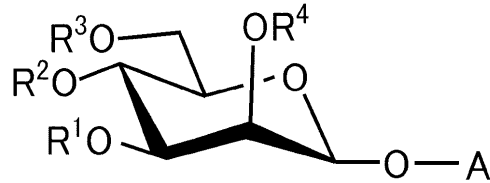
グリセリン残基であることを特徴とする。

【0010】

さらに、本発明は、

式(1)

【化3】



10

… (1)

(式中、 $R^1 \sim R^4$ は、同一または異なって、炭素数 3 ～ 16 のアルカノイル基を表し、 A は炭素数 3 ～ 7 の糖アルコール残基または炭素数 2 もしくは 3 の多価アルコール残基であることを表す)

で示される糖脂質グリコシド化合物もしくはその薬理的に許容しうる塩と、抗腫瘍剤とを、有効成分とすることを特徴とする抗腫瘍剤である。

20

【発明の効果】

【0011】

式(1)で示される糖脂質グリコシド化合物もしくはその薬理的に許容し得る塩は、各種の腫瘍細胞に対して増殖抑制効果を示し、抗腫瘍剤として有用である。

【0012】

また、式(1)で示される糖脂質グリコシド化合物もしくはその薬理的に許容し得る塩と、抗腫瘍剤とを、有効成分とする抗腫瘍剤は、グリコシド化合物(1)または抗腫瘍剤を、それぞれ単独で使用した場合に比べて、相乗的に腫瘍細胞に対する増殖抑制効果を示し、抗腫瘍剤として有用である。

【図面の簡単な説明】

30

【0013】

【図1】グリコシド化合物(1)(製造例24)の正常胎児腎由来細胞(H E K 2 9 3 F)およびヒト急性リンパ芽球性白血病T-細胞(M o l t - 4)に対する濃度と細胞増殖抑制率を比較したグラフであり、図中、1はヒト急性リンパ芽球性白血病T-細胞(M o l t - 4)の増殖曲線を示し、2は正常胎児腎由来細胞(H E K 2 9 3 F)の増殖曲線を示す。

【図2】本発明の製造例で得られた糖脂質グリコシド化合物の化学式であり、図中(a)は製造例1、(b)は製造例2、(c)は製造例3、(d)は製造例4、(e)は製造例5、(f)は製造例6で得られた糖脂質グリコシド化合物の化学式を示す。

【図3】本発明の製造例で得られた糖脂質グリコシド化合物の化学式であり、図中(g)および(h)は製造例7、(i)は製造例8、(j)は製造例9、(k)は製造例10、(l)は製造例11で得られた糖脂質グリコシド化合物の化学式を示す。

40

【図4】本発明の製造例で得られた糖脂質グリコシド化合物の化学式であり、図中、(m)は製造例12、(n)は製造例13、(o)は製造例16、(p)は製造例17、(q)は製造例18、(r)は製造例19で得られた糖脂質グリコシド化合物の化学式を示す。

【図5】本発明の製造例で得られた糖脂質グリコシド化合物の化学式であり、図中、(s)は製造例20、(t)は製造例21、(u)は製造例22、(v)は製造例23、(w)は製造例24、(x)は製造例25で得られた糖脂質グリコシド化合物の化学式を示す。

50

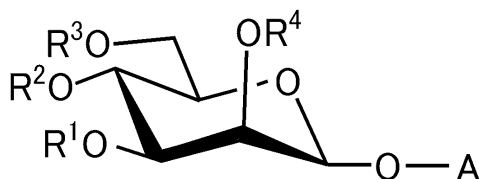
【図 6】本発明の製造例で得られた糖脂質グリコシド化合物の化学式であり、図中、(y) は製造例 28 で得られた糖脂質グリコシド化合物の化学式を示す。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の有効成分である糖脂質グリコシド化合物は、
式 (1)

【化 4】



10

… (1)

(但し、式中、 $R^1 \sim R^4$ は、同一または異なって、アルカノイル基または水素原子を表し、A は、糖アルコール残基または多価アルコール残基を表す)

で示されるグリコシド化合物もしくはその薬理学的に許容し得る塩を有効成分とすることを特徴とする抗腫瘍剤である。

【0015】

本発明の有効成分であり、前記式 (1) で示される糖脂質グリコシド化合物 (以下、グリコシド化合物 (1) という) において、 $R^1 \sim R^4$ は、同一または異なって、高級ないし低級アルカノイル基または水素原子を表し、A は糖アルコール残基または多価アルコール残基を表す。

20

【0016】

グリコシド化合物 (1) において、 $R^1 \sim R^4$ で表わされるアルカノイル基としては、炭素数 20 以下のアルカノイル基があげられ、たとえば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基、オクタノイル基、ノナノイル基、デカノイル基、ウンデカノイル基、ドデカノイル基、トリデカノイル基、テトラデカノイル基、ペンタデカノイル基、ヘキサデカノイル基、ヘプタデカノイル基、オクタデカノイル基などの炭素数 3 ~ 18 のアルカノイル基が好ましく、とりわけプロピオニル基、ブタノイル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基、オクタノイル基またはヘキサデカノイル基が好ましい。

30

【0017】

グリコシド化合物 (1) において、グリコシド結合は、 α -グリコシド結合であってもよく、 β -グリコシド結合であってもよいが、 β -グリコシド結合が抗腫瘍効果の面から望ましい。

【0018】

グリコシド化合物 (1) において、A で示される糖アルコール残基または多価アルコール残基とは、糖アルコールまたは多価アルコールから、1 個の水酸基を除いたものをいう。

40

【0019】

かかる糖アルコールとしては、炭素数 4 ~ 7 の糖アルコールがあげられ、具体的には、たとえば、エリトリール、トレイトールなどの炭素数 4 の糖アルコール、リビトール、アラビニトール、キシリトールなどの炭素数 5 の糖アルコール、ソルビトール、マンニトール、ガラクトイトールなどの炭素数 6 の糖アルコール、ペルセイトール、ボレミトール、D-グリセロール-D-グルコーヘプチトールなどの炭素数 7 の糖アルコールがあげられる。

【0020】

これらの糖または糖アルコールは、種々の光学異性体または立体異性体が存在するが、いずれも本発明において使用することができる。しかしながら抗腫瘍効果の面からは、たとえばヘキシトールとしては、D-グルコース、ペンチトールとしては、L-アラビノー

50

スのような立体化学を有するものが好ましい。

【0021】

また、多価アルコールとしては、エチレングリコール、グリセリンなどの炭素数2～3の二価または三価アルコールがあげられる。

【0022】

これらのうち、エリトリトール、トレイトール、リビトール、アラビニトール、キシリトール、ソルビトール、マンニトール、ガラクトールなどの糖アルコールの残基、エチレングリコールおよびグリセリンなどの多価アルコールの残基が好ましく、とりわけ、エリトリトール、トレイトール、キシリトール、ソルビトール、ガラクトールの残基であるのが好ましい。

10

【0023】

グリコシド化合物(1)として、好ましい化合物は、 $R^1 \sim R^4$ が同一もしくは異なって、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基、オクタノイル基、ノナノイル基、デカノイル基、ウンデカノイル基、ドデカノイル基、トリデカノイル基、テトラデカノイル基、ペンタデカノイル基、ヘキサデカノイル基、ヘプタデカニルノイル基、オクタデカニルノイル基などの炭素数1～18のアルカノイル基であり、糖アルコールが、エリトリトール、トレイトールなどの炭素数4の糖アルコール、リビトール、アラビニトール、キシリトールなどの炭素数5の糖アルコール、ソルビトール、マンニトール、ガラクトールなどの炭素数6の糖アルコール、ペルセイトール、ボレミトール、D-グリセ~~ロー~~D-グルコーヘプチトールなどの炭素数7の糖アルコールなど、炭素数4～7の糖アルコール残基もしくはエチレングリコール、グリセリンなどの炭素数2～3の二価または三価アルコール残基であり、グリコシド結合が β -グリコシド結合である糖脂質グリコシド化合物があげられる。

20

【0024】

さらに、より好ましいグリコシド化合物としては、前記式(1a)で示される化合物があげられ、たとえば、式(1)において、 $R^1 \sim R^4$ で表わされるアルカノイル基がプロピオニル基、ブタノイル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基、オクタノイル基またはヘキサデカノイル基であり、Aがエリトリトール、トレイトールなどの炭素数4の糖アルコール、リビトール、アラビニトール、キシリトールなどの炭素数5の糖アルコール、ソルビトール、マンニトール、ガラクトールなどの炭素数6の糖アルコール、ペルセイトール、ボレミトール、D-グリセ~~ロー~~D-グルコーヘプチトールなどの炭素数7の糖アルコールなどの炭素数4～7の糖アルコール残基もしくはグリセリン残基である糖脂質グリコシド化合物があげられる。

30

【0025】

とりわけ $R^1 \sim R^4$ で表わされるアルカノイル基が炭素数4～10のものが好ましい。

かかる本発明の化合物の1例をあげると、たとえば、

D-ガラクトトリル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド (D-ガラクトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル- β -D-マンノピラノシド)

D-グルシトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル- β -D-マンノピラノシド

40

D-リキシトリル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド (D-アラビニトール-5-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル- β -D-マンノピラノシド)

D-アラビトリル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド (D-アラビニトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル- β -D-マンノピラノシド)

D-リビトリル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド (D-リビトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル- β -D-マンノピラノシド)

50

- L-キシリトリル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド (D-キシリトール-5-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド)
- L-エリトリトリル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド (D-エリトリトール-4-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド)
- D-エリトリトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド
- L-トレイトリル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド (L-トレイトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド) 10
- D-グリセロリル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド (D-グリセロール-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド)
- L-グリセロリル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド (D-グリセロール-3-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド)
- エチレングリコリル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド (2-ヒドロキシエタノール-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド) 20
- D-マンニトリル 2, 3, 4, 6-テトラ-O-ヘキサノイル-β-D-マンノピラノサイド (D-マンニトール-1-イル 2, 3, 4, 6-テトラ-O-ヘキサノイル-β-D-マンノピラノシド)
- D-マンニトール-1-イル 2, 3, 4, 6-テトラ-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド
- D-マンニトール-1-イル 2, 3, 4, 6-テトラ-O-プロピオニル-β-D-マンノピラノシド
- D-マンニトール-1-イル 2, 3, 4, 6-テトラ-O-パルミトイル-β-D-マンノピラノシド
- D-マンニトリル 4, 6-ジ-O-ヘキサノイル-2, 3-ジ-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド (D-マンニトール-1-イル 4, 6-ジ-O-ヘキサノイル-2, 3-ジ-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド) 30
- D-マンニトリル 4, 6-ジ-O-ヘキサノイル-2, 3-ジ-O-プロピオニル-β-D-マンノピラノサイド (D-マンニトール-1-イル 4, 6-O-ヘキサノイル-2, 3-ジ-O-プロピオニル-β-D-マンノピラノシド)
- D-マンニトリル 4, 6-ジ-O-ヘキサノイル-2, 3-ジ-O-パルミトイル-β-D-マンノピラノサイド (D-マンニトール-1-イル 4, 6-ジ-O-ヘキサノイル-2, 3-ジ-O-パルミトイル-β-D-マンノピラノシド)
- D-マンニトリル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド (D-マンニトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド) 40
- D-ガラクトトリル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド (D-ガラクトール-6-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド)
- D-グルシトール-6-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド
- L-グルシトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド
- L-アラビニトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド 50

D-リビトール-5-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド

D-キシリトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド

D-トレイトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド

D-グリセロ-D-ガラクト-ヘプチトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド

L-アラビニトール-5-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド

D-マンニトール-1-イル 2, 3, 4, 6-テトラ-O-ヘキサノイル-α-D-マンノピラノシド

D-マンニトール-1-イル 2, 3, 4, 6-テトラ-O-オクタノイル-α-D-マンノピラノサイド

D-マンニトール-1-イル 2, 3, 4, 6-テトラ-O-プロピオニル-α-D-マンノピラノサイド

D-マンニトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-α-D-マンノピラノシド

D-マンニトール-1-イル 2, 3, 4, 6-テトラ-O-ブタノイル-β-D-マンノピラノシド

D-マンニトール-1-イル 2, 3, 4, 6-テトラ-O-ペンタノイル-β-D-マンノピラノサイド

D-マンニトール-1-イル 2, 3, 4, 6-テトラ-O-ヘプタノイル-β-D-マンノピラノサイド

などがあげられる。

【0026】

グリコシド化合物(1)は、実施例において示すように、ヒト腎がん細胞(ACHN)、ヒト急性リンパ芽球性白血病T-細胞(Molt-4)、子宮頸がん細胞(HeLa)、ヒト胃がん細胞(MKN45)、ヒト膀胱がん細胞(T24)など、固形がんおよび液性がんに対して、低濃度で、その増殖を抑制する。

【0027】

グリコシド化合物(1)の抗腫瘍作用は、グリコシド化合物(1)の有する Ca^{2+} シグナル拮抗作用に由来すると考えられる。

【0028】

MAPキナーゼ(mitogen-activated protein kinase: MAPK)シグナル伝達経路は様々な細胞外刺激を受けて活性化されることにより、細胞増殖や分化、アポトーシスなど多様な生命現象の制御に関わる。また、MAPキナーゼは細胞増殖に必須の役割をするが、MAPキナーゼの過剰な活性化が多く、臨床腫瘍で報告されていることから、MAPキナーゼシグナルを阻害するような薬物の開発は抗がん薬創製の観点からも魅力的である。

【0029】

分裂酵母のPmk1 MAPK経路は高等生物の細胞増殖、癌化に関わるERK1/2経路と高い相同性を示すことから高等生物の細胞増殖シグナルの制御メカニズムを解析する上で重要なシグナル経路である。

【0030】

タンパク質脱リン酸化酵素であるカルシニューリン(CN)は Ca^{2+} /CaMによって活性化されるセリン/スレオニンプロテインホスファターゼであり、その構造は酵母からヒトに至るまで真核生物に保存されている。分裂酵母のCNであるPpb1は細胞増殖に必須ではないが、CNノックアウト細胞は細胞質分裂の異常に加えてCl-ホメオスタシスの異常を示すことが明らかにされた。すなわち野生細胞が生育できるような低濃度の $MgCl_2$ 存在下でCNノックアウト細胞は致死となる。しかし、MAPKシグナルが抑

10

20

30

40

50

制される、あるいはMAPKがノックアウトされるとCNノックアウト細胞がMgCl₂存在下で生育可能となる。

【0031】

すなわち、CNノックアウトを抑圧できる化合物は、MAPKおよびその上流の細胞増殖、癌化シグナル伝達経路の阻害薬、さらには腫瘍の増殖を制御できることになる。

【0032】

グリコシド化合物(1)は、カルシウムCNシグナルに拮抗し、MAPKシグナル阻害活性を示す化合物であり、これらの化合物は、実際の腫瘍細胞を用いた場合においても、前記作用に基づいて各種の腫瘍細胞の増殖を強く抑制しているので、本発明においてはCa²⁺シグナル拮抗作用を指標として、グリコシド化合物が強い抗腫瘍作用を有することがわかる。

10

【0033】

さらに、本発明の糖脂質グリコシド化合物もしくはその薬理学的に許容し得る塩が有する抗腫瘍効果は、どのような腫瘍に対しても発揮される。

【0034】

かかる腫瘍の具体的な例をあげると、舌がん、歯肉がん、悪性黒色腫、上顎がん、鼻がん、鼻腔がん、喉頭がん、咽頭がんなどの口腔・鼻・鼻腔・喉頭・咽頭の悪性腫瘍、神経膠腫、髄膜腫、神経膠腫などの脳神経の悪性腫瘍、甲状腺乳頭腺がん、甲状腺濾胞がん、甲状腺髄様がんなどの甲状腺がん、扁平上皮がん、腺がん、肺胞上皮がんなどの呼吸器がん、乳がん、乳房ページェット病、乳房肉腫などの乳房がん、急性骨髄性白血病、急性リンパ性白血病、成人型T細胞白血病、悪性リンパ腫などの血液がん、食道がん、胃がん、膵・胆嚢がん、十二指腸がん、大腸がん、原発性肝がんなどの消化器がん、子宮上皮内がん、子宮腺がん、子宮肉腫、子宮悪性絨毛上皮腫、子宮悪性黒色腫(メラノーマ)、卵巣がんなどの子宮がん、腎がん、腎盂移行上皮がん、前立腺がん、ウィルムス腫瘍などの泌尿器がん、横紋筋肉腫、線維肉腫、骨肉腫、軟骨肉腫、多発性骨髄腫などの運動器がん、皮膚扁平上皮がん、皮膚基底細胞がん、皮膚ボーエン病、皮膚ページェット病、皮膚悪性黒色腫(メラノーマ)、転移がんなどの皮膚がんがあげられるが、これらに限定されるものではない。

20

【0035】

グリコシド化合物(1)において、薬理学的に許容される塩としては、塩酸塩、臭化水素酸塩、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩などの無機酸塩、酢酸塩、酒石酸塩、フマル酸塩、マレイン酸塩、クエン酸塩、乳酸塩、メタンスルホン酸塩、ベンゼンスルホン酸塩などの有機酸塩、ナトリウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属塩、カルシウム塩、マグネシウム塩などのアルカリ土類金属塩があげられる。

30

【0036】

グリコシド化合物(1)を有効成分とする抗腫瘍剤は、経口または非経口的に投与することができ、グリコシド化合物(1)の抗腫瘍剤としての投与量は、対象となる腫瘍の種類、腫瘍の疾患としての進行度、患者の年齢、体重、栄養状態、性別、投与方法などによって相違するものの、概ね体重1kgあたり、0.001~100mgの範囲で選択することができ、好ましくは0.001~10mg、より好ましくは0.001~1mgである。

40

【0037】

グリコシド化合物(1)は、医薬品分野において、医薬品製剤の一般的に用いられている公知の方法で、そのまま、あるいは薬理学的に許容される担体と混合して、例えば錠剤、散剤、顆粒剤、カプセル剤、座剤、軟膏剤などの固形製剤、注射剤、乳剤、懸濁剤、シロップ剤、エリキシル剤、ローション剤などの製剤とすることができる。

【0038】

薬理学的に許容される担体としては、例えば固形製剤における賦形剤、滑沢剤、結合剤および崩壊剤、あるいは液状製剤における溶剤、溶解補助剤、懸濁化剤、等張化剤、緩衝剤および無痛化剤などの製剤助剤が挙げられる。更に必要に応じ、通常の防腐剤、抗酸化

50

剤、着色剤、甘味剤、吸着剤、湿潤剤等の添加物を適宜、適量用いることもできる。

【0039】

賦形剤としては、例えば乳糖、デンプン、デキストリン、白糖、トラガント、結晶セルロース、ブドウ糖、乳糖、ショ糖、コーンスターチ、デンプン、ソルビット、グリシン、キシリトール、エリスリトール、マルチトール、ソルビトール、マルトース、トレハロース、マンニトール、クエン酸カルシウム、リン酸カリウム、リン酸カルシウム、リン酸水素カルシウム、メタケイ酸アルミン酸マグネシウムなどが挙げられる。

【0040】

滑沢剤としては、例えばステアリン酸マグネシウム、タルク、ポリエチレングリコール、シリカ、タルク、軽質無水ケイ酸、含水二酸化ケイ素、ステアリン酸アルカリ土類金属（例えば、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム）、ショ糖高級脂肪酸エステル（例えば、ショ糖ステアリン酸エステル、ショ糖ベヘン酸エステル）、グリセリン高級脂肪酸エステル（例えば、グリセリンベヘン酸エステル）などがあげられる。

10

【0041】

結合剤としては、シロップ、アラビアゴム、ゼラチン、ソルビット、トラガント、ポリビニルピロリドン、デンプン、ゼラチン、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、デキストリン、エチルセルロース、セルロース系結合剤（例えば、ヒドロキシプロピルセルロース）、ポリビニル系結合剤（例えば、ポリビニルピロリドン）などがあげられる。

【0042】

20

崩壊剤としては、バレイショデンプン、デンプン、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースカルシウム、低置換度ヒドロキシプロピルセルロース、トウモロコシデンプン、ジャガイモデンプン、カルボキシメチルスターチナトリウム、部分アルファ化デンプン、架橋カルボキシメチルセルロースナトリウム、架橋ポリビニルピロリドン、結晶セルロースなどがあげられる。

【0043】

溶剤としては、例えば注射用水、アルコール、プロピレングリコール、マクロゴール、ゴマ油、トウモロコシ油、オリーブ油等が挙げられる。溶解補助剤としては、例えばポリエチレングリコール、プロピレングリコール、D-マンニトール、安息香酸ベンジル、エタノール、トリスアミノメタン、コレステロール、トリエタノールアミン、炭酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムなどがあげられる。

30

【0044】

懸濁化剤としては、例えばステアリルトリエタノールアミン、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリルアミノプロピオン酸、レシチン、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム、モノステアリン酸グリセリンなどの界面活性剤、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロースナトリウム、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどの親水性高分子があげられる。

【0045】

等張化剤としては、例えばブドウ糖、D-ソルビトール、塩化ナトリウム、グリセリン、D-マンニトールなどがあげられる。

40

【0046】

緩衝剤としては、リン酸塩、酢酸塩、炭酸塩、クエン酸塩などがあげられる。

無痛化剤としては、ベンジルアルコールなどが挙げられる。

【0047】

防腐剤としては、例えばパラヒドロキシ安息香酸エステル類、クロロブタノール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、デヒドロ酢酸、ソルビン酸などがあげられる。

【0048】

抗酸化剤としては、例えば亜硫酸塩、アスコルビン酸、 α -トコフェロールなどがあげられる。

50

【0049】

着色剤としては、β-カロチン、タール色素、レーキ色素、カラメル、酸化鉄、銅クロロフィル、食用赤色2号、3号、食用黄色4号、5号、食用緑色3号、食用青色1号、2号、これらのアルミニウムレーキ、三二酸化鉄、黄色三二酸化鉄などがあげられ、甘味剤としては、サッカリン、アスパルテーム（味の素株式会社製、1-メチルN-L-α-アスパルチル-L-フェニルアラニン）、ステビア、アセスルファムカリウムなどがあげられる。

【0050】

グリコシド化合物（1）は、他の抗腫瘍剤と併用することにより、グリコシド化合物（1）または当該他の抗腫瘍剤をそれぞれ単独で使用した場合にくらべて、相乗的に高い抗腫瘍効果を奏することができる。

10

【0051】

本発明において、他の抗腫瘍剤としては、特に限定されないが、微小管脱重合阻害薬、抗腫瘍性抗生物質および白金錯体があげられる。

【0052】

微小管脱重合阻害薬は、タキサン系抗腫瘍剤に代表される薬剤であって、微小管が重合した状態を安定化して、細胞の有糸分裂を停止させアポトーシスへ導くものであって、具体的には、パクリタキセルやドセタキセルなどがあげられる。

【0053】

また、抗腫瘍性抗生物質は、DNAポリメラーゼを阻害し、細胞分裂を阻止する薬剤であって、具体的にはドキソルビシン、エピルビシン、ダウノルビシン、ブレオマイシンなどがあげられる。

20

【0054】

白金錯体は、DNAを架橋することによって、細胞分裂を阻止する薬剤であって、具体的には、シスプラチン、カルボプラチン、オキサリプラチンなどがあげられる。

【0055】

本発明においては、このうちパクリタキセル、ドキソルビシンおよびシスプラチンが好ましい。

【0056】

これらの抗腫瘍剤は、1種をグリコシド化合物（1）と併用してもよく、2種以上をグリコシド化合物（1）と併用してもよい。

30

【0057】

本発明において、併用とは、グリコシド化合物（1）と他の抗腫瘍剤とを、それぞれの薬効を損なわないように投与することを意味し、特に限定されないが、たとえば両成分を単一の製剤として投与すること、またはそれぞれ別々に製剤化して得られる2種類の製剤の同一投与経路において同時投与すること、さらにはそれぞれ別々に製剤化して得られる2種類の製剤を、時間差をおいて投与すること、それぞれ別々に製剤化して得られる2種類の製剤を異なる投与経路で同時投与すること、あるいは別々に製剤化して得られる2種類の製剤を異なる投与経路で時間差をおいて投与することを意味する。

【0058】

かかる併用のための製剤としては、前記製剤のうち、適宜その剤形を選択することができる、製剤助剤としても前記の各成分を使用することができる。

40

【0059】

本発明において、グリコシド化合物（1）と他の抗腫瘍剤との併用割合は、それぞれの投与量の範囲内で適宜選択することができ、特に限定されないが、たとえば両成分が単一製剤とされる場合、別個の製剤とされる場合のいずれにおいても、重量比率として、通常1：100～100：1の範囲であり、1：10～10：1の範囲が好ましい。

【0060】

さらに他の抗腫瘍剤を2種以上併用して、グリコシド化合物（1）とさらに併用することもできる。この場合においても、他の抗腫瘍剤との併用割合は、それぞれの投与量の範

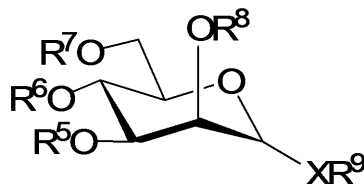
50

囲内で適宜選択することができ、特に限定されないが、たとえば他の抗腫瘍剤としてタキサン系抗腫瘍剤と抗腫瘍抗生物質を用いるときは、1 : 100 ~ 100 : 1 の範囲の併用割合が好ましい。

【0061】

グリコシド化合物 (1) は、式 (2)

【化5】

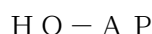


10

… (2)

(但し、式中、R⁵ ~ R⁸ は、同一または異なって、アルカノイル基、水素原子または保護基を表し、R⁹ は、水素原子、保護基、またはXと共に脱離基となり得る基を表し、Xは酸素原子、イオウ原子または窒素原子を表し、XとR⁹はXR⁹で示される脱離基であってもよいことを表す)

で示されるマンノース誘導体と、式 (3)



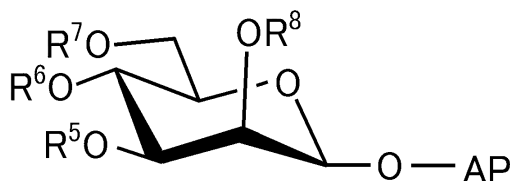
… (3)

20

(ただし、式中、APは、水酸基が保護された糖アルコール残基または多価アルコール残基を表す)

で示される糖アルコールまたは多価アルコールとを、縮合反応させて、式 (4)

【化6】



30

… (4)

(但し、式中、APならびにR⁵ ~ R⁸は前記と同一意味を表す)
を製し、

ついで、式 (4) で示されるアルコール体から保護基を脱離し、該脱離後の水酸基をアルカノイル化するか、式 (4) で示される化合物の水酸基をアルカノイル化したのち、他の保護基を脱離することによって、製造することができる。

【0062】

式 (2) において、R⁵ ~ R⁸ におけるアルカノイル基、保護基、およびR⁹ における保護基としては、前記R¹ ~ R⁴ で示されるアルカノイル基、水酸基の保護基があげられる。

40

【0063】

保護基としては、たとえば、ベンジル基 (Bn)、パラメトキシフェニル基、パラメトキシベンジル基 (PMB)、tert-ブチル基などのエーテル系保護基、メトキシメチル基 (MOM)、2-テトラヒドロピラニル基 (THP)、エトキシエチル基 (EE)、などのアセタール系保護基、アセチル基 (Ac)、ピバロイル基 (Piv)、ベンゾイル基 (Bz) などのアシル系保護基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基 (TBS)、トリイソブチルシリル基、tert-ブチルジフェニルシリル基などのシリルエーテル系保護基、ベンジリデンアセタール基、アセトニド基などのアセタール系保護基があげられる。

【0064】

50

このうち、ベンジル基、メトキシメチル基、パラメトキシフェニル基、t e r t-ブチルジメチルシリル基、パラメトキシベンジル基、ベンジリデンアセタール基、アセトニド基が好ましい。

【0065】

さらに、X R⁹が、脱離基である場合において、脱離基としては、前記マンノース誘導体と糖アルコールまたは多価アルコールとを、縮合反応させた際に、脱離しうる基であればどのようなものでも使用することができる。かかる脱離基としては、トシラート、フェニルスルホキシドまたはトリクロロアセトイミデートのようなものがあげられるが、このうち、フェニルスルホキシドが好ましい。

【0066】

前記マンノース誘導体とグリコシド結合させる部位の水酸基以外の水酸基が保護された糖アルコールまたは多価アルコールとしては、前記の糖アルコールまたは多価アルコールがあげられ、また水酸基の保護基としては、前記のとおりのもものがあげられる。

【0067】

式(2)のマンノース誘導体と式(3)の水酸基が保護された糖アルコールまたは多価アルコールとの縮合反応は、冷却下、有機溶媒中で、反応促進剤の存在下を実施することができる。

【0068】

有機溶媒としては、塩化メチレン、DMF、ジメチルエーテルなどの溶媒が使用できる。また反応促進剤としては、たとえばトリフルオロメタンスルホン酸無水物(Tf₂O)など、2, 6-ジ-t e r t-ブチル-4-メチルピリジン(DTBMP)などの塩基があげられる。

【0069】

前記水酸基が保護された糖アルコールまたは多価アルコールは、式(2)のマンノース誘導体に対して、1. 1当量~1. 5当量用いるのが好ましく、反応促進剤は前記マンノース誘導体に対して1. 1~1. 5となる量を用いるのが好ましい。

【0070】

縮合反応は、冷却下、約-78~0℃で実施することができ、概ね約0. 5~1時間で完結する。得られた反応液は、飽和重曹水を加えたのち、塩化メチレン等の抽出溶媒で抽出して、粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製することによって、式(4)の化合物を得ることができる。

【0071】

得られた式(4)で示される縮合体は、最終目的物に応じて、保護基を脱離させて水酸基としたのち、水酸基をアルカノイル化するか、あるいは式(4)で示される縮合体の水酸基をアルカノイル化したのち、他の保護基を脱離させることによって、目的とする式(1)で示される糖脂質グリコシド化合物を得ることができる。

【0072】

保護基の脱離方法は、この技術分野における常法によって実施することができ、たとえば保護基が、ベンジル基(Bn)、パラメトキシフェニル基、パラメトキシベンジル基(PMB)、t e r t-ブチル基などのエーテル系保護基の場合には、式(4)の縮合体を、パラジウム、パラジウム炭素などの触媒の存在下に水素添加することによって脱離させることができt e r t-ブチル基であれば、トリフルオロ酢酸の強酸性化に処理することによって脱離させることができる。

【0073】

また保護基がパラメトキシベンジル基(PMB)などのエーテル系保護基の場合には、2, 3-ジクロロ-5, 6-ジシアノ-p-ベンゾキノン(DDQ)もしくは硝酸セリウムアンモニウムなどで処理することによっても脱離させることができる。

【0074】

保護基が、メトキシメチル基(MOM)、2-テトラヒドロピラニル基(THP)、エトキシエチル基(EE)などのエーテル系保護基の場合には、酸性条件下に水と反応させ

10

20

30

40

50

ることによって脱離させることができる。

【0075】

保護基が、アセチル基 (Ac)、ピバロイル基 (Piv)、ベンゾイル基 (Bz) などのアシル系保護基の場合には、メタノール中、炭酸カリウムで処理するか、塩基性条件下に処理するか、強塩基性条件下で処理することによって脱離させることができる。

【0076】

保護基が、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基 (TBS)、トリイソブチルシリル基、tert-ブチルジフェニルシリル基などのシリルエーテル系保護基である場合には、式 (4) で示される縮合体を、酸性下にフッ化物で処理することによって脱離させることができる。

10

【0077】

さらに保護基が、ベンジリデンアセタール基、アセトニド基などのアセタール系保護基である場合には、酸で処理することによって脱離させることができる。

【0078】

式 (4) の化合物の水酸基のアルカノイル化は、不活性溶媒中、脱酸剤の存在下、アルカノイル基に対応するアルカノイルハライドや脂肪酸無水物と式 (4) の縮合体とを反応させることによって、実施することができる。

【0079】

不活性溶媒としては、DMF、THF、N、N-ジメチルアセトアミドなどがあげられ、脱酸剤としては、トリエチルアミン、ピリジン、N、N-ジメチルアニリンなどがあげられる。アルカノイルハライドもしくは脂肪酸無水物、脱酸剤の使用量は、式 (4) の化合物に対して通常、当量～若干過剰となる当量を使用すればよく、アルカノイル化は、室温で、0.5～24時間で完結する。

20

【0080】

グリコシド化合物 (1) の典型的な製法としては、たとえば、式 (4) において $R^5 \sim R^8$ が保護基、APが、水酸基が保護された糖アルコール残基または多価アルコール残基である化合物から、まず R^8 の保護基を除去した水酸基に所望のアルカノイル基を導入し、ついで R^5 、 R^6 、 R^7 の保護基を除去する。ついで、 R^5 、 R^6 、 R^7 に所望のアルカノイル基を導入したのち、APの保護基を除去することによって、目的とする糖脂質グリコシド化合物を得ることができる。

30

【0081】

本発明で使用する原料化合物は、いずれも既知化合物から製造することができる。たとえば、マンノース誘導体は、1位、3位、4位、6位水酸基を保護した既知マンノース誘導体 (J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 15081-15086) の2位水酸基をTBS基で保護したのち、1位の保護基を酸化することによって、製造することができる。

【0082】

また、前記マンノース誘導体と縮合させる糖アルコールまたは多価アルコールは、既知物質から製造することができ、前記マンノース誘導体と縮合させる部位の水酸基を保護基で保護したのち、還元して開環させ、保護されていない水酸基の保護を行い、縮合させる部位の水酸基の保護基を脱離することによって、製造することができる。

40

【0083】

あるいは、前記マンノース誘導体と縮合させる部位の水酸基を保護基で保護したのち、他の水酸基を別の保護基で保護し、ついで還元したのち、縮合させる部位の保護基を脱離することによって、製造することができる。

【0084】

マンノース誘導体と縮合させる糖アルコールの水酸基の保護基としては、たとえば前記式 (1) で示される化合物において例示した保護基が好適に使用できるが、糖アルコールが炭素数6の場合には2～6の隣り合う水酸基、また炭素数5の場合には2～5の隣り合う水酸基がアセタール基で保護されているのが好ましい。

【実施例】

50

【0085】

実施例 1

正常胎児腎由来細胞（HEK293F）および腫瘍細胞としてヒト胃がん細胞（MKN45）、ヒト腎がん細胞（ACHN）および子宮頸がん細胞（HeLa）を使用して、グリコシド化合物（1）の抗腫瘍効果を評価した。

【0086】

<供試化合物>

グリコシド化合物（1）として、製造例16で得た化合物（化学名：D-マンニトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド）を用いた。

10

【0087】

<評価方法>

細胞培養培地RPMI1640（ギブコ社製）およびDMEM培地（ギブコ社製）を1：1で混合し、7% FCS（ウシ胎児血清、ニチレイバイオサイエンス社製）および抗生物質ミックス（ペニシリン、ストレプトマイシン、アムホテリシンBのミックス、100倍濃縮液、（ナカライ社製）を加えた細胞培養用の培地に、細胞を 1×10^5 cells/mlに希釈し、48 ウェルディッシュに400 μlずつ播種した。播種後、直ちに供試化合物（終濃度0.5%となるようDMSOに溶解）を加え、CO₂インキュベータで、5% CO₂雰囲気中、36～37℃で24時間培養した。培養後、WST-8アッセイを行い、DMSOコントロールの活性値を100%とし、供試化合物を添加した各細胞の活性を調べた。

20

【0088】

<WST-8アッセイ>

400 μlで培養した細胞に対し、18 μlのCell Count Reagent SF（ナカライ社製）を添加し、5% CO₂雰囲気中、36～37℃で2～3時間培養後（活性が低い場合には19時間培養）、培養液を攪拌し、培養液中に生成したフォルマザンの量を波長450 nmでの吸光度を測定した。対照には波長600 nmの測定値を用い、OD450-OD600を活性値とした。

【0089】

<結果>

30

正常胎児腎由来細胞（HEK293F）と比較し、供試化合物は、ヒト胃がん細胞（MKN45）、ヒト腎がん細胞（ACHN）および子宮頸がん細胞（HeLa）に感受性を示し、IC₅₀は、正常胎児腎由来細胞（HEK293F）の18.1 μMに対し、ヒト胃がん細胞（MKN45）は、14.9 μM、子宮頸がん細胞（HeLa）は16.7 μM、ヒト腎がん細胞（ACHN）は17.0 μMであった。

【0090】

実施例 2

グリコシド化合物として製造例20で得た化合物（化学名：L-アラビニトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド）、腫瘍細胞としてヒト胃がん細胞（MKN45）およびヒト腎がん細胞（ACHN）を用いる以外は、実施例1と同様に実施してIC₅₀を求めた。

40

【0091】

<結果>

正常胎児腎由来細胞（HEK293F）と比較し、供試化合物はヒト胃がん細胞（MKN45）およびヒト腎がん細胞（ACHN）に感受性を示し、IC₅₀は、正常胎児腎由来細胞（HEK293F）の8.9 μMに対し、ヒト胃がん細胞（MKN45）は7.5 μM、ヒト腎がん細胞（ACHN）は6.8 μMであった。

【0092】

実施例 3

グリコシド化合物として製造例24で得た化合物（化学名：D-グリセロール-D-ガラク

50

トーヘプチトールー１－イル ３，４，６－トリ－Ｏ－ヘキサノイルー２－Ｏ－オクタノイルーβ－D－マンノピラノシド）、腫瘍細胞としてヒト急性リンパ芽球性白血病Ｔ－細胞（M o l t－４）およびヒト胃がん細胞（M K N ４ ５）を用いる以外は、実施例１と同様に実施して I C ５ ０ を求めた。

【０ ０ ９ ３】

<結果>

正常胎児腎由来細胞（H E K ２ ９ ３ F）と比較し、供試化合物はヒト急性リンパ芽球性白血病Ｔ－細胞（M o l t－４）に感受性を示し、I C ５ ０ は、正常胎児腎由来細胞（H E K ２ ９ ３ F）の 21. 8 μM に対し、ヒト急性リンパ芽球性白血病Ｔ－細胞（M o l t－４）では 8. 1 μM、ヒト胃がん細胞（M K N ４ ５）では 16. 0 μM であった。

10

【０ ０ ９ ４】

実施例 4

グリコシド化合物として製造例 24 で得た化合物（化学名：D－グリセローD－ガラクトーヘプチトールー１－イル ３，４，６－トリ－Ｏ－ヘキサノイルー２－Ｏ－オクタノイルーβ－D－マンノピラノシド）、併用する抗腫瘍剤としてドキソルビシンを用い、腫瘍細胞としてヒト膀胱がん細胞（T ２ ４）を用いて、グリコシド化合物（１）と抗腫瘍剤を併用した場合の効果を確認した。

【０ ０ ９ ５】

<評価方法>

前記グリコシド化合物 12. 5 μM、ドキソルビシン 10 μM を、腫瘍細胞を播種後、直ちに培地に加える他は、実施例 1 と同様に実施し、D M S O コントロールの活性値を 100 % として、腫瘍細胞の生存率を算出した。

20

【０ ０ ９ ６】

<結果>

グリコシド化合物単独の場合には腫瘍細胞の生存率は 79. 0 % であり、ドキソルビシン単独の場合には腫瘍細胞の生存率は 57. 3 % であったが、グリコシド化合物（１）とドキソルビシンを併用した場合の腫瘍細胞の生存率は 36. 9 % であり、併用した場合には、グリコシド化合物（１）の抗腫瘍効果がさらに増強された。

【０ ０ ９ ７】

実施例 5

グリコシド化合物として製造例 20 で得た化合物（化学名：L－アラビニトールー１－イル ３，４，６－トリ－Ｏ－ヘキサノイルー２－Ｏ－オクタノイルーβ－D－マンノピラノシド）、併用する抗腫瘍剤としてパクリタキセルを用い、腫瘍細胞としてヒト腎がん細胞（A C H N）を用いて、グリコシド化合物（１）と抗腫瘍剤を併用した場合の効果を確認した。

30

【０ ０ ９ ８】

<評価方法>

前記グリコシド化合物 5 μM、パクリタキセル 29 nM を、腫瘍細胞を播種後、直ちに培地に加える他は、実施例 4 と同様にして、腫瘍細胞の生存率を算出した。

【０ ０ ９ ９】

<結果>

グリコシド化合物単独の場合には腫瘍細胞の生存率は 65. 8 % であり、パクリタキセル単独の場合には腫瘍細胞の生存率は 63. 8 % であったが、グリコシド化合物（１）とパクリタキセルを併用した場合の腫瘍細胞の生存率は 40. 6 % であり、併用した場合には、グリコシド化合物（１）の抗腫瘍効果がさらに増強された。

40

【０ １ ０ ０】

実施例 6

グリコシド化合物として製造例 24 で得た化合物（化学名：D－グリセローD－ガラクトーヘプチトールー１－イル ３，４，６－トリ－Ｏ－ヘキサノイルー２－Ｏ－オクタノイルーβ－D－マンノピラノシド）、併用する抗腫瘍剤としてシスプラチンを用い、腫瘍

50

細胞として子宮頸がん細胞（H e L a）を用いて、グリコシド化合物（1）と抗腫瘍剤を併用した場合の効果を確認した。

【0101】

<評価方法>

<2時間後における生存率>

前記グリコシド化合物15 μ M、シスプラチン333 μ Mを、腫瘍細胞を播種後、直ちに培地に加え、2時間培養する他は、実施例4と同様にして、腫瘍細胞の生存率を算出した。

【0102】

<19時間後における生存率>

前記グリコシド化合物15 μ M、シスプラチン42 μ Mを、腫瘍細胞を播種後、直ちに培地に加え、2時間培養する他は、実施例4と同様にして、腫瘍細胞の生存率を算出した。

【0103】

<結果>

<2時間後における生存率>

グリコシド化合物単独の場合には腫瘍細胞の生存率は23.5%であり、シスプラチン単独の場合には腫瘍細胞の生存率は58.8%であったが、グリコシド化合物（1）とシスプラチンを併用した場合の腫瘍細胞の生存率は0.0%であり、併用した場合には、グリコシド化合物（1）の抗腫瘍効果がさらに増強された。

【0104】

<19時間後における生存率>

グリコシド化合物単独の場合には腫瘍細胞の生存率は52.5%であり、シスプラチン単独の場合には腫瘍細胞の生存率は106.8%であったが、グリコシド化合物（1）とシスプラチンを併用した場合の腫瘍細胞の生存率は23.4%であり、併用した場合には、グリコシド化合物（1）の抗腫瘍効果がさらに増強された。

【0105】

実施例7

<MAPキナーゼシグナル伝達阻害作用の測定>

分裂酵母カルシニューリン遺伝子ノックアウト細胞（h+ leu1 ura4-D18 ppb1::ura4+）を対数増殖期まで培養後（YPD液体培地）、0.11MのMgCl₂を添加したYPD寒天培地に、カルシニューリン遺伝子ノックアウト細胞を、 2.0×10^5 cells / plate ずつ播種した。plateに円形のろ紙（直径3mm）を置き、ろ紙上に100 μ MとなるようにDMSOに溶解させた試験化合物を5 μ L ずつ添加した。対照として、化合物を含まないDMSO溶液もろ紙上に添加し、plateを30℃で培養した。

【0106】

3日間培養した後、細胞増殖の程度を判定した。表1にその結果を示す。ろ紙の周囲に細胞増殖が顕著に認められた場合++、軽度に細胞増殖が認められた場合+、わずかに細胞増殖が認められた場合±と判定した。化合物を含まないDMSOのみを添加した場合にはろ紙周囲の細胞増殖は認められない（判定-）。

【0107】

結果は、表1に示す結果より明らかなように、本発明の各製造例で得られたグリコシド化合物の有するカルシニューリンノックアウト細胞増殖活性が示され、MAPキナーゼシグナル伝達阻害作用があることが示された。

【0108】

10

20

30

40

【表 1】

製造例番号	カルシウムシグナル拮抗作用
製造例 1	++
製造例 2	++
製造例 3	+
製造例 4	+
製造例 5	+
製造例 6	++
製造例 7	+
製造例 7	++
製造例 8	++
製造例 9	+
製造例 10	+
製造例 11	±
製造例 12	++
製造例 13	++
製造例 16	+
製造例 17	++
製造例 18	++
製造例 19	++
製造例 20	++
製造例 21	++
製造例 22	++
製造例 23	++
製造例 24	++
製造例 25	+
製造例 28	+

10

20

30

【0109】

製造例 1

(1) アルゴン雰囲気下、参考例 1 で得たマンノシルスルフォキシド化合物 3.00 g (5.11 mmol)、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルピリジン (DTBM P) 2.10 g (10.2 mmol) を塩化メチレン (50 mL) に溶解した。-78℃ に冷却し、トリフルオロメタンスルホン酸無水物 (Tf₂O) 1.32 mL (5.62 mmol) を加え、10 分間攪拌した。そこへ、既知化合物のアルコール体 (6-O-tert-ブチルジメチルシリル-2, 3:4, 5-ジ-O-イソプロピリデン-D-ガラクトール) 2.31 g (6.14 mmol) の塩化メチレン (60 mL) 溶液を滴下し、1 時間攪拌した。反応溶液に飽和重曹水を加えた後、塩化メチレンで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下、溶媒を留去して得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル = 6:1) で精製し、縮合体 (6-O-tert-ブチルジメチルシリル-2, 3:4, 5-ジ-O-イソプロピリデン-D-ガラクトール-1-イル 3-O-ベンジル-4, 6-O-ベンジリデン-2-O-p-メトキシベンジル-β-D-マンノピラノシド) 3.41 g を得た。収率 91%

40

50

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^1H NMR (700 MHz, CDCl_3) δ : 0.081 (s, 3H, SiMe), 0.088 (s, 3H, SiMe), 0.91 (s, 9H, SitBu), 1.34 (s, 3H, Me), 1.37 (s, 6H, 2×Me), 1.39 (s, 3H, Me), 3.32 (ddd, J = 10.0, 9.6, 4.7 Hz, 1H, OCH), 3.56 (dd, J = 10.0, 3.2 Hz, 1H, OCH), 3.73 (dd, J = 11.2, 4.3 Hz, 1H, OCH), 3.80 (s, 3H, OMe), 3.86 (dd, J = 11.8, 2.6 Hz, 1H, OCH), 3.89 (dd, J = 11.2, 2.9 Hz, 1H, OCH), 3.90-3.94 (m, 3H, 3 × OCH), 3.96 (d, J = 3.2 Hz, 1H, OCH), 4.03-4.07 (m, 1H, OCH), 4.04 (dd, J = 11.8, 3.8 Hz, 1H, OCH), 4.11-4.15 (m, 1H, OCH), 4.19 (dd, J = 9.6, 9.6 Hz, 1H, OCH), 4.58 (dd, J = 10.3, 4.9 Hz, 1H, OCH), 4.57 (d, J = 12.6 Hz, 1H, OCHHPH), 4.58 (brs, 1H, OCH), 4.68 (d, J = 12.6 Hz, 1H, OCHHPH), 4.81 (d, J = 11.8 Hz, 1H, OCHHPH), 4.91 (d, J = 11.8 Hz, 1H, OCHHPH), 5.61 (s, 1H, CHPh), 6.83-6.86 (m, 2H, Ar), 7.26-7.31 (m, 4H, Ar), 7.35-7.41 (m, 6H, Ar), 7.48-7.50 (m, 2H, Ar); ^{13}C NMR (175 MHz, CDCl_3) δ : -5.42, -5.25, 18.4, 25.9 (3C), 27.0, 27.1, 27.2, 27.3, 55.2, 63.2, 67.6, 68.6 (2C), 72.3, 74.3, 75.3, 77.6, 77.70, 77.73, 78.6, 79.9, 81.5, 101.4, 102.6, 109.6, 109.8, 113.5 (2C), 126.0 (2C), 127.5 (3C), 128.1 (2C), 128.3 (2C), 128.8, 130.2 (2C), 130.5, 137.6, 138.3, 159.2

【0110】

(2) 上記(1)で得た縮合体3.43g (4.10mmol)を塩化メチレン36mL、水1.8mLの混合溶媒に溶解し、そこへ2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-*p*-ベンゾキノン(DDQ) (96%) 1.36g (5.74mmol)を加え、5時間攪拌した。反応溶液に飽和重曹水を加えた後、塩化メチレンで抽出した。有機層を飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下、溶媒を留去して得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン：酢酸エチル=3：1)で精製し、化合物(6-*O*-tert-ブチルジメチルシリル-2,3:4,5-ジ-*O*-イソプロピリデン-D-ガラクトール-1-イル 3-*O*-ベンジル-4,6-*O*-ベンジリデン-β-D-マンノピラノシド) 2.41gを得た。収率82%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.08 (s, 6H, 2 × SiMe), 0.91 (s, 9H, SitBu), 1.37-1.39 (s, 12H, 4×Me), 3.35 (ddd, J = 10.0, 9.6, 4.8 Hz, 1H, OCH), 3.63 (dd, J = 9.6, 3.2 Hz, 1H, OCH), 3.73 (dd, J = 11.2, 4.0 Hz, 1H, OCH), 3.86-3.94 (m, 5H, 5 × OCH), 3.99-4.04 (m, 2H, 2×OCH), 4.15 (d, J = 3.2 Hz, 1H, OCH), 4.17 (dd, J = 9.6, 9.6 Hz, 1H, OCH), 4.14-4.19 (m, 1H, OCH), 4.31 (dd, J = 10.4, 4.8 Hz, 1H, OCH), 4.61 (brs, 1H, OCH), 4.78 (d, J = 12.8 Hz, 1H, OCHHPH), 4.86 (d, J = 12.8 Hz, 1H, OCHHPH), 5.61 (s, 1H, CHPh), 7.26-7.51 (m, 10H, Ar); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : -5.43, -5.26, 18.4, 25.9 (3C), 27.00, 27.01, 27.1, 27.2, 63.1, 67.0, 68.6, 69.0, 69.9, 72.5, 76.5, 77.5, 78.3 (2C), 79.5, 81.4, 100.6, 101.5, 109.7, 109.8, 126.0 (2C), 127.8, 127.9 (2C), 128.2 (2C), 128.4 (2C), 128.9, 137.4, 138.0

【0111】

(3) 上記(2)で得た化合物2.40g (3.35mmol)、N、N-ジメチル-4-アミノピリジン(DMAP) 0.77g (6.32mmol)の塩化メチレン29mL溶液にピリジン0.5mL (5.74mmol)を加え攪拌した。そこへ、塩化*n*-オクタノイル 2.5mL (14.4mmol)を滴下し、24時間攪拌した。反応溶液に水を加えた後、塩化メチレンで抽出した。有機層を飽和重曹水、水、飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下、溶媒を留去して得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン：酢酸エチル=7：1)で精製し、エステル体(6-*O*-tert-ブチルジメチルシリル-2,3:4,5-ジ-*O*-イソプロピリデン-D-ガラクトール-1-イル 3-*O*-ベンジル-4,6-*O*-ベンジリデン-2-*O*-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド) 2.85gを得た。収率99%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.08 (s, 6H, 2×SiMe), 0.87 (t, J = 6.0 Hz, 3H, CH_3C

H₂), 0.91 (s, 9H, SitBu), 1.24-1.31 (m, 8H, CH₂CH₂CH₂), 1.35 (s, 6H, 2×Me), 1.39 (s, 6H, 2×Me), 1.60-1.70 (m, 2H, CH₂CH₂CO), 2.42-2.46 (m, 2H, CH₂CH₂CO), 3.38 (ddd, J = 10.8, 10.0, 5.2 Hz, 1H, OCH), 3.70 (dd, J = 10.0, 3.6 Hz, 1H, OCH), 3.71 (dd, J = 11.2, 4.4 Hz, 1H, OCH), 3.85-3.92 (m, 4H, 4×OCH), 3.89 (dd, J = 10.8, 10.8 Hz, 1H, OCH), 3.96-4.08 (m, 3H, 3×OCH), 4.00 (1H, dd, J = 10.0, 10.0 Hz, 1H, OCH), 4.31 (1H, dd, J = 10.8, 5.2 Hz, 1H, OCH), 4.63 (d, J = 12.4 Hz, 1H, OCHHPh), 4.72 (s, 1H, OCH), 4.73 (d, J = 12.4 Hz, 1H, OCHHPh), 5.61 (s, 1H, CHPh), 5.71 (d, J = 3.6 Hz, 1H, OCH), 7.26-7.51 (m, 10H, Ar); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: -5.43, -5.25, 14.1, 18.4, 22.6, 25.0, 25.9 (3C), 26.9, 27.0, 27.1 (2C), 28.9, 29.0, 31.7, 34.1, 63.1, 67.2, 68.4, 68.5, 68.6, 71.6, 75.5, 76.7, 77.6, 78.0, 79.9, 81.5, 100.1, 101.5, 109.7, 109.7, 126.1 (2C), 127.7, 127.8 (2C), 128.2 (2C), 128.3 (2C), 128.9, 137.4, 137.7, 173.1

10

【0112】

(4) 上記(3)で得た化合物 2.82 g (3.35 mmol) の酢酸エチル 34 mL 溶液に 10%パラジウム炭素 (Pd-C) 282 mg を加え、水素添加し、室温で 28 時間攪拌した。反応溶液をガラスフィルターでろ過した。減圧下、溶媒を留去して得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム：メタノール = 20 : 1) で精製し、化合物 (6-O-tert-butylジメチルシリル-2, 3 : 4, 5-ジ-O-イソプロピリデン-D-ガラクトール-1-イル 2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド) 1.70 g を得た。収率 76%

20

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.07 (s, 6H, 2×SiMe), 0.88 (s, 9H, SitBu), 0.90 (t, J = 6.8 Hz, 3H, CH₃CH₂), 1.27-1.32 (m, 8H, CH₂CH₂CH₂), 1.36 (s, 6H, 2×Me), 1.39 (s, 6H, 2×Me), 1.60-1.67 (m, 2H, CH₂CH₂CO), 2.39-2.42 (m, 2H, CH₂CH₂CO), 3.33-3.38 (m, 1H, OCH), 3.69-3.77 (m, 2H, OCH), 3.71 (dd, J = 10.8, 4.4 Hz, 1H, OCH), 3.82-3.96 (m, 7H, 7×OCH), 3.86 (dd, J = 10.8, 2.8 Hz, 1H, OCH), 4.04 (ddd, J = 6.4, 4.4, 4.0 Hz, 1H, OCH), 4.09 (ddd, J = 6.8, 3.6, 3.6 Hz, 1H, OCH), 4.74 (s, 1H, OCH), 5.42 (d, J = 2.4 Hz, 1H, OCH); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: -5.43, -5.27, 14.1, 18.4, 22.6, 24.9, 25.9 (3C), 26.9, 27.03, 27.06, 27.1, 28.9, 29.0, 31.6, 34.2, 62.5, 63.1, 68.6, 69.0, 70.9, 73.1, 75.7, 77.5, 77.6, 79.8, 81.3, 99.4, 109.8 (2C), 174.2.

30

【0113】

(5) 上記(4)で得た化合物 1.69 g (2.54 mmol)、N、N-ジメチル-4-アミノピリジン (DMA P) 0.93 g (7.61 mmol) の塩化メチレン 25 mL 溶液に、ピリジン 0.8 mL (10.2 mmol) を加え攪拌した。そこへ、ヘキサン酸無水物 2.4 mL (10.2 mmol) を滴下し、30 分間攪拌した。反応溶液に水を加えた後、塩化メチレンで抽出した。有機層を飽和重曹水、水、飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下、溶媒を留去して得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン：酢酸エチル = 6 : 1) で精製し、エステル体 (6-O-tert-butylジメチルシリル-2, 3 : 4, 5-ジ-O-イソプロピリデン-D-ガラクトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド) 2.69 g を得た。収率 76%

40

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.07 (s, 6H, 2×SiMe), 0.86-0.93 (m, 12H, 4×CH₃CH₂), 1.22-1.35 (m, 20H, 10×CH₂CH₂CH₂), 1.33 (s, 3H, Me), 1.34 (s, 3H, Me), 1.38 (s, 3H, Me), 1.39 (s, 3H, Me), 1.50-1.66 (m, 8H, 4×CH₂CH₂CO), 2.13-2.45 (m, 8H, 4×CH₂CH₂CO), 3.66 (ddd, J = 10.4, 5.6, 2.4 Hz, 1H, OCH), 3.70 (dd, J = 11.2, 2.8 Hz, 1H, OCH), 3.87-3.88 (m, 2H, 2×OCH), 3.90 (dd, J = 11.2, 2.8 Hz, 1H, OCH), 3.99 (dd, J = 12.0, 5.6 Hz, 1H, OCH), 4.01-4.06 (m, 2H, 2×OCH), 4.16 (dd, J = 12.0, 2.4 Hz, 1H, OCH), 4.25 (dd, J = 12.0, 5.6 Hz, 1H, OCH), 4.81

50

(d, $J = 0.8$ Hz, 1H, OCH), 5.05 (dd, $J = 10.4, 3.2$ Hz, 1H, OCH), 5.27 (dd, $J = 10.4, 10.4$ Hz, 1H, OCH), 5.54 (dd, $J = 3.2, 0.8$ Hz, 1H, OCH); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : -5.45, -5.27, 13.8 (2C), 13.9, 14.3, 18.4, 22.2 (2C), 22.3, 22.6, 24.3, 24.4, 24.5, 25.0, 25.9 (3C), 26.8, 27.02, 27.04, 27.1, 28.9, 29.0, 31.2 (2C), 31.3, 31.7, 32.9, 34.0 (2C), 34.1, 62.4, 63.1, 65.8, 68.2, 68.4, 71.0, 72.5, 77.3, 77.6, 79.9, 81.5, 99.1, 109.7, 109.8, 172.2, 172.6, 172.9, 173.4

【0114】

(6) 上記(5)で得た化合物 1.00 g (1.04 mmol) を 90% TFA 水溶液 10 mL 中、氷冷下 40 分間攪拌した。反応液は減圧下、溶媒を留去し、さらにメタノールを加え、数度共沸させた。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム: メタノール = 10:1) で精製し、D-ガラクトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド 568 mg を得た。収率 71%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^1H NMR (700 MHz, CD_3OD) δ : 0.89-0.91 (m, 12H, $4 \times \text{CH}_3\text{CH}_2$), 1.30-1.32 (m, 20H, $10 \times \text{CH}_2\text{CH}_3\text{CH}_2$), 1.56-1.65 (m, 8H, $4 \times \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 2.19-2.36 (m, 8H, $4 \times \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 3.61-3.64 (m, 3H, $3 \times \text{OCH}$), 3.66 (dd, $J = 8.8, 1.6$ Hz, 1H, OCH), 3.73 (dd, $J = 10.2, 6.3$ Hz, 1H, OCH), 3.83 (ddd, $J = 10.2, 4.2, 2.2$ Hz, 1H, OCH), 3.90 (dd, $J = 10.2, 6.3$ Hz, 1H, OCH), 3.89-3.91 (m, 1H, OCH), 4.43 (ddd, $J = 6.3, 6.3, 1.4$ Hz, 1H, OCH), 4.16 (dd, $J = 10.2, 2.2$ Hz, 1H, OCH), 4.28 (dd, $J = 12.3, 4.2$ Hz, 1H, OCH), 4.90 (d, $J = 0.8$ Hz, 1H, OCH), 5.16 (dd, $J = 10.2, 3.2$ Hz, 1H, OCH), 5.30 (dd, $J = 10.2, 10.2$ Hz, 1H, OCH), 5.47 (dd, $J = 3.2, 0.8$ Hz, 1H, OCH); ^{13}C NMR (175 MHz, CD_3OD) δ : 14.2 (2C), 14.3, 14.5, 23.4, 23.9, 23.4, 23.8, 25.5, 25.59, 25.62, 26.3, 30.2, 30.3, 32.3, 32.4, 32.5, 33.0, 34.8, 34.9, 35.0, 35.2, 63.0, 65.0, 66.8, 69.6, 70.5, 71.2, 71.3, 71.9, 72.67, 72.69, 73.4, 100.0, 173.7, 173.8, 174.7, 175.0

【0115】

製造例 2

(1) 参考例 1 のマンノシルスルフォキシド化合物 1.14 g および参考例 3 のアルコール体 (4-O-tert-ブチルジメチルシリル-2, 3:5, 6-ジ-O-イソプロピリデン-D-グルシトール) 0.88 g とを用い、製造例 1 (1) と同様に処理して、化合物 (4-O-tert-ブチルジメチルシリル-2, 3:5, 6-ジ-O-イソプロピリデン-D-グルシトール-1-イル 3-O-ベンジル-4, 6-O-ベンジリデン-2-O-p-メトキシベンジル- β -D-マンノピラノサイド) 0.40 g を得た。収率 65%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.09 (3H, s), 0.13 (3H, s), 0.90 (9H, s), 1.32 (3H, s), 1.34 (3H, s), 1.39 (6H, s), 3.32 (1H, ddd, $J = 10.3, 9.6, 4.9$), 3.56 (1H, dd, $J = 9.6, 3.2$), 3.80 (3H, s), 3.81 (1H, dd, $J = 11.8, 2.8$), 3.84 (1H, dd, $J = 4.9, 4.5$), 3.88 (1H, dd, $J = 8.2, 7.8$), 3.92 (1H, dd, $J = 10.3, 10.3$), 3.97 (1H, dd, $J = 3.2, 0.8$), 4.02 (1H, dd, $J = 8.2, 6.4$), 4.03 (1H, dd, $J = 11.8, 2.8$), 4.08 (1H, dd, $J = 8.4, 4.5$), 4.10 (1H, ddd, $J = 7.8, 6.4, 4.9$), 4.15 (1H, ddd, $J = 8.4, 2.8, 2.8$), 4.18 (1H, dd, $J = 9.6, 9.6$), 4.29 (1H, dd, $J = 10.3, 4.9$), 4.55 (1H, d, $J = 0.8$), 4.56 (1H, d, $J = 12.4$), 4.67 (1H, d, $J = 12.4$), 4.80 (1H, d, $J = 11.6$), 4.90 (1H, d, $J = 11.6$), 5.61 (1H, s), 6.85 (2H, d, $J = 8.8$), 7.25-7.32 (5H, m), 7.34-7.41 (3H, m), 7.39 (2H, d, $J = 8.8$), 7.48-7.51 (2H, m); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : -4.17, -3.89, 18.3, 25.3, 26.0 (3C), 26.5, 27.0, 27.2, 55.2, 66.5, 67.7, 68.2, 68.6, 72.3, 72.8, 74.5, 75.5, 75.9, 76.7, 77.8, 78.6, 78.7, 101.4, 102.8, 108.6, 108.7, 113.6 (2C), 126.0 (2C), 127.5 (2C), 128.2 (2C), 128.3 (2C), 128.8, 130.1, 130.2 (2C), 130.5, 137.6, 138.3, 159.2.

【0116】

(2) 上記(1)で得た化合物を、製造例1(2)と同様に処理して、化合物(4-O-t e r t-ブチルジメチルシリル-2, 3:5, 6-ジー α -イソプロピリデン-D-グルシトール-1-イル 3-O-ベンジル-4, 6-O-ベンジリデン- β -D-マンノピラノサイド)を得た。

【0117】

(3) 上記(2)で得た化合物を、製造例1(3)と同様に処理して、化合物(4-O-t e r t-ブチルジメチルシリル-2, 3:5, 6-ジー α -イソプロピリデン-D-グルシトール-1-イル 3-O-ベンジル-4, 6-O-ベンジリデン-2-O-オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド) 0.41 gを得た。

10

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.08 (3H, s), 0.12 (3H, s), 0.87 (3H, t, $J = 6.8$), 0.90 (9H, s), 1.24-1.31 (8H, m), 1.32 (3H, s), 1.36 (3H, s), 1.38 (3H, s), 1.41 (3H, s), 1.62-1.70 (2H, m), 2.40-2.50 (2H, m), 3.38 (1H, ddd, $J = 9.6, 9.6, 4.8$), 3.70 (1H, dd, $J = 9.8, 3.4$), 3.78-3.92 (4H, m), 3.95-4.02 (4H, m), 4.06-4.15 (2H, m), 4.31 (1H, dd, $J = 10.4, 4.8$), 4.63 (1H, d, $J = 12.4$), 4.68 (1H, d, $J = 1.2$), 4.73 (1H, d, $J = 12.4$), 5.61 (1H, s), 5.70 (1H, dd, $J = 3.4, 1.2$), 7.28-7.42 (8H, m), 7.48-7.52 (2H, m); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : -4.23, -4.00, 14.1, 18.3, 22.6, 25.0, 25.3, 26.0 (3C), 26.5, 26.8, 27.0, 28.96, 29.04, 31.7, 34.1, 66.3, 67.3, 68.3, 68.5, 68.6, 71.6, 72.5, 75.6, 75.7, 76.7, 77.9, 78.7, 100.2, 101.5, 108.6, 108.8, 126.1 (2C), 127.71, 127.75 (2C), 128.2 (2C), 128.3 (2C), 129.0, 137.3, 137.6, 173.0.

20

【0118】

(4) 上記(3)で得た化合物 0.27 gを、製造例1(4)と同様に処理して、化合物(4-O-t e r t-ブチルジメチルシリル-2, 3:5, 6-ジー α -イソプロピリデン-D-グルシトール-1-イル 2-O-オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド) 0.17 gを得た。

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.08 (3H, s), 0.12 (3H, s), 0.88 (3H, t, $J = 7.2$), 0.90 (9H, s), 1.27-1.32 (8H, m), 1.33 (3H, s), 1.35 (3H, s), 1.38 (3H, s), 1.40 (3H, s), 1.59-1.68 (2H, m), 2.36-2.45 (2H, m), 3.30-3.34 (1H, m), 3.72-3.97 (9H, m), 4.01-4.10 (3H, m), 4.69 (1H, d, $J = 0.8$), 5.41 (1H, dd, $J = 2.8, 0.8$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : -4.23, -4.07, 14.1, 18.3, 22.6, 24.9, 25.4, 26.0 (3C), 26.5, 26.7, 27.0, 28.9, 29.1, 31.7, 34.1, 62.2, 65.9, 68.1, 68.5, 70.8, 72.3, 72.9, 75.8, 76.2, 76.9, 78.5, 99.3, 108.7 (2C), 173.9.

30

【0119】

(5) 上記(4)で得た化合物 0.15 gを、製造例1(5)と同様に処理して、化合物(4-O-t e r t-ブチルジメチルシリル-2, 3:5, 6-ジー α -イソプロピリデン-D-グルシトール-1-イル 3, 4, 6-トリ α -ヘキサノイル-2-O-オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド) 198 mgを得た。

40

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.05 (3H, s), 0.11 (3H, s), 0.75-0.79 (12H, m), 0.78 (9H, s), 1.11-1.19 (20H, m), 1.20 (3H, s), 1.24 (3H, s), 1.26 (3H, s), 1.28 (3H, s), 1.39-1.54 (8H, m), 2.06-2.36 (8H, m), 3.54 (1H, ddd, $J = 10.0, 5.6, 2.6$), 3.67-3.78 (3H, m), 3.82-3.89 (3H, m), 3.94-4.02 (2H, m), 4.06 (1H, dd, $J = 12.0, 2.6$), 4.12 (1H, dd, $J = 12.0, 5.6$), 4.66 (1H, d, $J = 1.0$), 4.93 (1H, dd, $J = 10.0, 3.2$), 5.15 (1H, dd, $J = 10.0, 10.0$), 5.41 (1H, dd, $J = 3.2, 1.0$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : -4.25, -4.04, 13.8 (2C), 13.9, 14.0, 18.3, 22.2 (2C), 22.3, 22.6, 24.2, 24.4, 24.5, 25.0, 25.2, 26.0 (3C), 26.4, 26.8, 27.0, 28.96, 29.03, 31.

50

2 (2C), 31.3, 31.7, 33.9, 34.0 (2C), 34.1, 62.4, 65.7, 66.2, 68.31, 68.33, 71.0, 72.4, 72.6, 75.7, 76.7, 78.7, 99.2, 108.5, 108.8, 172.3, 172.6, 172.8, 173.4.

【0120】

(6) 上記(5)で得た化合物0.20gを、製造例1(6)と同様に処理して、D-グルシトリル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド(D-グルシトリル-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド)0.04gを得た。

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹H-NMR (700 MHz, CD₃OD) δ: 0.90 (6H, t, J = 7.3), 0.91 (3H, t, J = 7.2), 0.93 (3H, t, J = 7.2) 1.24-1.45 (20H, m), 1.52-1.59 (4H, m), 1.63-1.70 (4H, m), 2.19 (1H, dt, J = 15.4, 7.7), 2.21 (1H, dt, J = 15.4, 7.8), 2.27 (1H, dt, J = 15.8, 7.4), 2.32 (1H, dt, J = 15.8, 7.4), 2.36 (1H, dt, J = 14.2, 7.5), 2.37 (1H, dt, J = 14.2, 7.5), 2.40 (1H, dt, J = 15.5, 7.5), 2.48 (1H, dt, J = 15.5, 7.2), 3.60 (1H, dd, J = 11.2, 6.0), 3.63 (1H, dd, J = 7.8, 2.0), 3.69 (1H, ddd, J = 7.8, 6.0, 3.6), 3.77 (1H, dd, J = 11.2, 3.6), 3.76 (1H, dd, J = 11.3, 7.3), 3.83 (1H, dd, J = 4.2, 2.0), 3.84 (1H, ddd, J = 10.0, 4.3, 2.2), 3.88 (1H, ddd, J = 7.3, 5.6, 4.2), 3.89 (1H, dd, J = 11.3, 5.6), 4.15 (1H, dd, J = 12.3, 2.2), 4.28 (1H, dd, J = 12.3, 4.3), 4.91 (1H, d, J = 1.0), 5.17 (1H, dd, J = 10.0, 3.2), 5.29 (1H, dd, J = 10.0, 10.0), 5.48 (1H, dd, J = 3.2, 1.0); ¹³C-NMR (175 MHz, CD₃OD) δ: 14.2 (2C), 14.3, 14.5, 23.35, 23.37, 23.4, 23.8, 25.5, 25.58, 25.61, 26.3, 30.2, 30.3, 32.33, 32.35, 32.4, 33.0, 34.8, 34.9, 35.0, 35.2, 63.0, 64.9, 66.8, 70.4, 70.8, 72.1, 72.6, 73.0, 73.2, 73.5, 73.7, 100.0, 173.7, 173.8, 174.7, 175.0.

【0121】

製造例3

(1) 参考例1のマンノシルスルフォキシド化合物1.00gおよびアルコール体(2, 3:4, 5-ジ-O-イソプロピリデン-D-リキシトリル)(1, 2:3, 4-ジ-O-イソプロピリデン-D-アラビニトリル)476mgとを用い、製造例1(1)と同様に処理して、化合物(2, 3:4, 5-ジ-O-イソプロピリデン-D-リキシトリル 3-O-ベンジル-4, 6-O-ベンジリデン-2-O-p-メトキシベンジル-β-D-マンノピラノサイド)(1, 2:3, 4-ジ-O-イソプロピリデン-D-アラビニトリル-5-イル 3-O-ベンジル-4, 6-O-ベンジリデン-2-O-p-メトキシベンジル-β-D-マンノピラノサイド)615mgを得た。収率52%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹³C-NMR (175 MHz, CDCl₃) δ: -0.012 25.3 25.5 26.6 27.6 29.7 55.2 66.3 67.6 72.5 74.275.5 77.7 101.4 101.9 109.2 109.6 113.5 126.0 127.5 128.2 128.3 130.2 137.5 138.3 159.2)

【0122】

(2) 上記(1)で得た化合物596mgを、製造例1(2)と同様に処理して、化合物(2, 3:4, 5-ジ-O-イソプロピリデン-D-リキシトリル 3-O-ベンジル-4, 6-O-ベンジリデン-β-D-マンノピラノサイド)(1, 2:3, 4-ジ-O-イソプロピリデン-D-アラビニトリル-5-イル 3-O-ベンジル-4, 6-O-ベンジリデン-β-D-マンノピラノサイド)453mgを得た。

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 25.2 25.4 26.6 27.7 66.3 67.0 28.0 68.6 69.7 72.5 74.1 75.4 77.9 78.3 100.5 101.6 109.3 109.7 126.0 (2C) 127.8 127.9 (2C) 128.2 (2C) 128.5 (2C) 129.0 137.3 137.8)

【0123】

(3) 上記(2)で得た化合物417mgを、製造例1(3)と同様に処理して、化合物(2, 3:4, 5-ジ-O-イソプロピリデン-D-リキシトリル 3-O-ベンジル-4, 6-O-ベンジリデン-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド)(

1, 2 : 3, 4-ジ- α -イソプロピリデン-D-アラビニトール-5-イル 3- α -ベンジル-4, 6- α -ベンジリデン-2- α -オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド) 509 mgを得た。

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 14.1 22.6 24.9 25.2 25.4 26.6 27.8 28.96 29.00 31.7 34.2 66.4 67.4 67.8 68.4 68.5 71.6 74.1 74.9 75.6 77.9 78.4 99.6 101.6 109.2 109.5 126.1 (2C) 127.7 (2C) 128.2 (2C) 128.3 (2C) 129.0 137.3 137.6 173.1)

【0124】

(4) 上記(3)で得た化合物 454 mgを、製造例1(4)と同様に処理して、化合物(2, 3 : 4, 5-ジ- α -イソプロピリデン-D-リキシトリル 2- α -オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド) (1, 2 : 3, 4-ジ- α -イソプロピリデン-D-アラビニトール-5-イル 2- α -オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド) 294 mgを得た。

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 14.0 22.6 24.9 25.4 26.6 27.7 28.9 29.0 31.7 34.2 62.3 66.4 67.8 68.2 70.9 73.0 74.3 75.0 75.7 78.2 98.8 109.2 109.6 174.2)

【0125】

(5) 上記(4)で得た化合物 286 mgを、製造例1(5)と同様に処理して、化合物(2, 3 : 4, 5-ジ- α -イソプロピリデン-D-リキシトリル 3, 4, 6-トリ- α -ヘキサノイル-2- α -オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド) (1, 2 : 3, 4-ジ- α -イソプロピリデン-D-アラビニトール-5-イル 3, 4, 6-トリ- α -ヘキサノイル-2- α -オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド) 351 mgを得た。

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 13.8 (2C) 13.9 14.1 22.2 (2C) 22.3 22.6 24.2 24.4 24.5 24.98 24.99 25.4 26.6 27.8 28.98 29.03 31.2 (2C) 31.3 31.7 33.91 33.95 34.0 34.1 62.3 65.6 66.4 67.7 68.4 71.0 72.7 74.1 74.9 78.5 98.5 109.2 109.5 172.2 172.6 172.9 173.4)

【0126】

(6) 上記(5)で得た化合物 31 mgを、製造例1(6)と同様に処理して、D-リキシトリル 3, 4, 6-トリ- α -ヘキサノイル-2- α -オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド) (D-アラビニトール-5-イル 3, 4, 6-トリ- α -ヘキサノイル-2- α -オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド) 195 mgを得た。

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^{13}C NMR (175 MHz, CD_3OD) δ : 14.2 (2C) 14.3 14.5 23.38 (2C) 23.41 23.8 25.5 25.60 25.62 26.3 30.2 30.3 32.3 32.4 32.5 33.0 34.8 34.9 35.0 35.2 63.1 64.8 66.8 70.571.67 71.69 72.1 72.7 73.48 73.50 100.6 173.77 173.84 174.8 175.0)

【0127】

製造例4

(1) 参考例1のマンノシルスルフォキシド化合物 500 mgおよびアルコール体(2, 3 : 4, 5-ジ- α -イソプロピリデン-D-アラビニトール) 218 mgとを用い、製造例1(1)と同様に処理して、化合物(2, 3 : 4, 5-ジ- α -イソプロピリデン-D-アラビニトール-1-イル 3- α -ベンジル-4, 6- α -ベンジリデン-2- α -p-メトキシベンジル- β -D-マンノピラノサイド) 425 mgを得た。収率72%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.33 (s, 3H, CH_3), 1.36 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 3H, CH_3), 1.41 (s, 3H, CH_3), 3.32 (ddd, J = 9.6, 9.6, 4.8 Hz, 1H, OCH), 3.57 (dd, J = 10.0, 3.2 Hz, 1H, OCH), 3.60 (dd, J = 12.0, 8.4 Hz, 1H, OCH), 3.64 (dd, J = 8.0, 8.0 Hz, 1H, OCH), 3.80 (s, 3H, OMe), 3.93 (dd, J = 8.4, 5.2 Hz, 1H, OCH), 3.94

(dd, $J = 10.4, 9.6$ Hz, 1H, OCH), 4.00 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H, OCH), 4.07 (ddd, $J = 8.0, 6.0, 5.2$ Hz, 1H, OCH), 4.13 (dd, $J = 8.4, 6.0$ Hz, 1H, OCH), 4.15-4.22 (m, 1H, OCH), 4.189 (dd, $J = 12.0, 5.6$ Hz, 1H, OCH), 4.194 (dd, $J = 10.0, 9.6$ Hz, 1H, OCH), 4.30 (dd, $J = 10.4, 4.8$ Hz, 1H, OCH), 4.56 (d, $J = 12.4$ Hz, 1H, OCHHPh), 4.58 (s, 1H, OCH), 4.66 (d, $J = 12.4$ Hz, 1H, OCHHPh), 4.84 (d, $J = 12.0$ Hz, 1H, OCHHAr), 4.93 (d, $J = 12.0$ Hz, 1H, OCHHAr), 5.62 (s, 1H, OCHPh), 6.85 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar), 7.25-7.31 (m, 5H, Ar), 7.35-7.42 (m, 5H, Ar), 7.50 (dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, 2H, Ar); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 25.2, 26.7, 27.0, 27.2, 55.2, 67.57, 67.62, 68.6, 70.6, 72.2, 74.3, 75.0, 76.9, 77.7, 77.9, 78.6, 79.9, 101.4, 102.3, 109.6, 109.8, 113.5 (2C), 126.0 (2C), 127.45 (2C), 127.48, 128.1 (2C), 128.2 (2C), 128.8, 130.3 (2C), 130.5, 137.6, 138.3, 159.1

10

【0128】

(2) 上記(1)で得た化合物352mgを、製造例1(2)と同様に処理して、化合物(2, 3:4, 5-ジ-3- β -D-マンノピラノシド-2- β -D-マンノピラノシド-1-イル 3-ベンジル-4, 6-ベンジリデン- β -D-マンノピラノシド)291mgを得た。

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.33 (s, 3H, CH_3), 1.38 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.39 (s, 3H, CH_3), 3.35 (ddd, $J = 10.0, 10.0, 4.8$ Hz, 1H, OCH), 3.61 (dd, $J = 8.0, 8.0$ Hz, 1H, OCH), 3.65 (dd, $J = 10.0, 3.2$ Hz, 1H, OCH), 3.67 (dd, $J = 11.6, 6.4$ Hz, 1H, OCH), 3.90 (dd, $J = 10.0, 10.0$ Hz, 1H, OCH), 3.93 (dd, $J = 8.4, 5.2$ Hz, 1H, OCH), 4.06 (ddd, $J = 8.0, 6.0, 5.2$ Hz, 1H, OCH), 4.13 (dd, $J = 8.4, 6.0$ Hz, 1H, OCH), 4.150 (dd, $J = 11.6, 5.2$ Hz, 1H, OCH), 4.154 (ddd, $J = 8.0, 6.8, 5.2$ Hz, 1H, OCH), 4.17 (dd, $J = 10.0, 10.0$ Hz, 1H, OCH), 4.20 (dd, $J = 3.2, 0.8$ Hz, 1H, OCH), 4.32 (dd, $J = 10.0, 4.8$ Hz, 1H, OCH), 4.64 (d, $J = 0.8$ Hz, 1H, OCH), 4.79 (d, $J = 12.4$ Hz, 1H, OCHHPh), 4.86 (d, $J = 12.4$ Hz, 1H, OCHHPh), 5.61 (s, 1H, OCHPh), 7.29-7.42 (m, 8H, Ar), 7.50 (dd, $J = 7.6, 2.0$ Hz, 2H, Ar); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 25.1, 26.6, 27.0, 27.1, 67.0, 67.6, 68.6, 69.7, 70.2, 72.4, 76.5, 76.9, 78.4, 78.4, 79.6, 100.3, 101.5, 109.7, 109.9, 126.0 (2C), 127.76, 127.84 (2C), 128.2 (2C), 128.4 (2C), 128.9, 137.4, 138.0

20

30

【0129】

(3) 上記(2)で得た化合物268mgを、製造例1(3)と同様に処理して、化合物(2, 3:4, 5-ジ-3- β -D-マンノピラノシド-2- β -D-マンノピラノシド-1-イル 3-ベンジル-4, 6-ベンジリデン-2-オクタノイル- β -D-マンノピラノシド)326mgを得た。

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.87 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH_3), 1.25-1.39 (m, 8H, $4 \times \text{CH}_2$), 1.33 (s, 3H, CH_3), 1.367 (s, 3H, CH_3), 1.374 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.66 (t, $J = 7.6, 7.6$ Hz, 2H, CH_2), 2.04 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, COCH_2), 3.39 (ddd, $J = 10.0, 10.0, 4.8$ Hz, 1H, OCH), 3.66 (dd, $J = 7.6, 7.6$ Hz, 1H, OCH), 3.69 (dd, $J = 11.6, 7.2$ Hz, 1H, OCH), 3.73 (dd, $J = 10.0, 3.2$ Hz, 1H, OCH), 3.91 (dd, $J = 10.0, 10.0$ Hz, 1H, OCH), 3.92 (dd, $J = 8.4, 4.8$ Hz, 1H, OCH), 3.99 (dd, $J = 10.0, 10.0$ Hz, 1H, OCH), 4.04 (ddd, $J = 7.6, 6.4, 4.8$ Hz, 1H, OCH), 4.068 (dd, $J = 11.6, 5.2$ Hz, 1H, OCH), 4.075 (ddd, $J = 7.6, 7.2, 5.2$ Hz, 1H, OCH), 4.12 (dd, $J = 8.4, 6.4$ Hz, 1H, OCH), 4.33 (dd, $J = 10.0, 4.8$ Hz, 1H, OCH), 4.63 (d, $J = 12.8$ Hz, 1H, OCHHPh), 4.74 (d, $J = 12.8$ Hz, 1H, OCHHPh), 4.75 (s, 1H, OCH), 5.61 (s, 1H, OCHPh), 5.71 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H, OCH), 7.24-7.33 (m, 3H, Ar), 7.35-7.40 (m, 5H, Ar), 7.50 (dd, $J = 7.6, 2.0$ Hz, 2H, Ar); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 22.6, 24.9, 25.2, 26.6, 26.9, 27.0, 28.91, 28.95, 31.6, 34.1, 67.3, 67.5, 68.3, 68.5, 70.0, 71.5, 75.7, 76.8, 77.7, 78.0, 79.7, 99.7, 101.5, 109.6, 109.8, 126.0 (2

40

50

C), 127.6, 127.7 (2C), 128.1 (2C), 128.3 (2C), 128.9, 137.3, 137.7, 173.1

【0130】

(4) 上記(3)で得た化合物316mgを、製造例1(4)と同様に処理して、化合物(2, 3:4, 5-ジ-オ-イソプロピリデン- α -アラビニトール-1-イル 2-オ-オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド)171mgを得た。

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 0.81 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, CH_3), 1.18-1.26 (m, 8H, $4 \times \text{CH}_2$), 1.23 (s, 3H, CH_3), 1.25 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.29 (s, 3H, CH_3), 1.53 (tdd, $J = 7.6, 7.6, 7.6$ Hz, 2H, CH_2), 2.26 (dt, $J = 15.6, 7.6$ Hz, 1H, COCHHCH_2), 2.31 (dt, $J = 15.6, 7.6$ Hz, 1H, COCHHCH_2), 3.16 (ddd, $J = 9.6, 6.4, 2.8$ Hz, 1H, OCH), 3.43 (dd, $J = 9.6, 9.6$ Hz, 1H, OCH), 3.54 (dd, $J = 9.6, 3.2$ Hz, 1H, OCH), 3.59 (dd, $J = 10.8, 5.2$ Hz, 1H, OCH), 3.62 (dd, $J = 12.0, 6.4$ Hz, 1H, OCH), 3.71 (dd, $J = 8.0, 7.2$ Hz, 1H, OCH), 3.80 (dd, $J = 12.0, 2.8$ Hz, 1H, OCH), 3.79-3.83 (m, 1H, OCH), 3.92 (ddd, $J = 8.0, 5.2, 3.2$ Hz, 1H, OCH), 3.99 (dd, $J = 10.8, 3.2$ Hz, 1H, OCH), 3.98-4.03 (m, 2H, $2 \times \text{OCH}$), 4.61 (s, 1H, OCH), 5.26 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H, OCH); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 14.4, 23.7, 25.5, 26.0, 26.9, 27.3 (2C), 30.13, 30.15, 32.9, 35.1, 62.9, 68.0, 68.9, 70.7, 72.8, 73.5, 78.1, 78.6, 78.8, 80.6, 100.6, 110.76, 110.80, 175.0

【0131】

(5) 上記(4)で得た化合物161mgを、製造例1(5)と同様に処理して、化合物(2, 3:4, 5-ジ-オ-イソプロピリデン- α -アラビニトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-オ-ヘキサノイル-2-オ-オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド)252mgを得た。

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 9H, $3 \times \text{CH}_3$), 0.90 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, CH_3), 1.24-1.39 (m, 20H, $10 \times \text{CH}_2$), 1.33 (s, 3H, CH_3), 1.37 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.39 (s, 3H, CH_3), 1.53-1.67 (m, 8H, $4 \times \text{CH}_2$), 2.17 (dt, $J = 16.0, 7.6$ Hz, 1H, COCHHCH_2), 2.22 (dt, $J = 16.0, 7.6$ Hz, 1H, COCHHCH_2), 2.23 (dt, $J = 15.6, 7.6$ Hz, 1H, COCHHCH_2), 2.28 (dt, $J = 15.6, 7.6$ Hz, 1H, COCHHCH_2), 2.33 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, COCH_2), 2.41 (dt, $J = 15.6, 7.6$ Hz, 1H, COCHHCH_2), 2.45 (dt, $J = 15.6, 7.6$ Hz, 1H, COCHHCH_2), 3.61 (dd, $J = 7.6, 7.6$ Hz, 1H, OCH), 3.64-3.68 (m, 1H, OCH), 3.67 (dd, $J = 12.0, 7.6$ Hz, 1H, OCH), 3.92 (dd, $J = 8.4, 5.2$ Hz, 1H, OCH), 4.03 (ddd, $J = 7.6, 6.4, 5.2$ Hz, 1H, OCH), 4.05-4.11 (m, 1H, OCH), 4.08 (dd, $J = 12.0, 6.4$ Hz, 1H, OCH), 4.11 (dd, $J = 8.4, 6.4$ Hz, 1H, OCH), 4.18 (dd, $J = 12.0, 2.4$ Hz, 1H, OCH), 4.25 (dd, $J = 12.0, 5.6$ Hz, 1H, OCH), 4.84 (s, 1H, OCH), 5.07 (dd, $J = 10.0, 3.2$ Hz, 1H, OCH), 5.27 (dd, $J = 10.0, 10.0$ Hz, 1H, OCH), 5.53 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H, OCH); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 13.79, 13.81, 13.9, 14.0, 22.2 (2C), 22.3, 22.6, 24.2, 24.4, 24.5, 25.0, 25.2, 26.6, 27.0 (2C), 28.9, 29.0, 31.2 (2C), 31.3, 31.7, 33.9, 33.98, 34.00, 34.1, 62.4, 65.9, 67.5, 68.5, 69.9, 71.0, 72.6, 76.9, 77.8, 79.8, 98.5, 109.6, 109.9, 172.2, 172.7, 173.0, 173.4

【0132】

(6) 上記(5)で得た化合物180mgを、製造例1(6)と同様に処理して、D-アラビニトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-オ-ヘキサノイル-2-オ-オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド142mgを得た。

得られた化合物(74)の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.89 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H, $2 \times \text{CH}_3$), 0.91 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, CH_3), 0.92 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, CH_3), 1.24-1.42 (m, 20H, $10 \times \text{CH}_2$), 1.50-1.60 (m, 4H, $2 \times \text{CH}_2$), 1.61-1.70 (m, 4H, $2 \times \text{CH}_2$), 2.210 (dt, $J = 15.2, 7.4$ Hz, 1H, COCHH), 2.212 (dt, $J = 15.2, 7.4$ Hz, 1H, COCHH), 2.26 (dt, $J = 14.6, 7.4$

Hz, 1H, COCHH), 2.31 (dt, J = 14.6, 7.4 Hz, 1H, COCHH), 2.34 (dt, J = 14.9, 7.4 Hz, 1H, COCHH), 2.37 (dt, J = 14.9, 7.4 Hz, 1H, COCHH), 2.39 (dt, J = 14.6, 7.4 Hz, 1H, COCHH), 2.46 (dt, J = 14.6, 7.4 Hz, 1H, COCHH), 3.45 (dd, J = 8.3, 1.7 Hz, 1H, OCH), 3.59 (dd, J = 11.1, 5.7 Hz, 1H, OCH), 3.67 (ddd, J = 8.3, 5.7, 3.4 Hz, 1H, OCH), 3.68 (dd, J = 10.4, 7.4 Hz, 1H, OCH), 3.78 (dd, J = 11.1, 3.4 Hz, 1H, OCH), 3.83 (ddd, J = 10.0, 4.0, 2.3 Hz, 1H, OCH), 3.90 (dd, J = 10.4, 5.2 Hz, 1H, OCH), 4.01 (ddd, J = 7.4, 5.2, 1.7 Hz, 1H, OCH), 4.14 (dd, J = 12.3, 2.3 Hz, 1H, OCH), 4.28 (dd, J = 12.3, 4.0 Hz, 1H, OCH), 4.93 (d, J = 0.8 Hz, 1H, OCH), 5.16 (dd, J = 10.0, 3.2 Hz, 1H, OCH), 5.29 (dd, J = 10.0, 10.0 Hz, 1H, OCH), 5.48 (dd, J = 3.2, 0.8 Hz, 1H, OCH); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 14.2 (2C), 14.3, 14.5, 23.36, 23.39, 23.40, 23.8, 25.4, 25.57, 25.61, 26.3, 30.2, 30.3, 32.33, 32.35, 32.4, 33.0, 34.8, 34.9, 35.0, 35.2, 63.0, 65.0, 66.8, 70.1, 70.5, 72.3, 72.66, 72.72, 72.9, 73.4, 100.2, 173.75, 173.84, 174.7, 175.0)

【0133】

製造例 5

(1) 参考例 1 のマンノシルスルフォキシド化合物 500 mg およびアルコール体 (2, 3:4, 5-ジ-D-イソプロピリデンリビトール) 218 mg を用い、製造例 1 (1) と同様に処理して、化合物 (2, 3:4, 5-ジ-O-イソプロピリデン-D-リビトール-1-イル 3-O-ベンジル-4, 6-O-ベンジリデン-2-O-p-メトキシベンジル- β -D-マンノピラノサイド) 442 mg を得た。収率 75%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^1H NMR (700 MHz, CDCl_3) δ : 1.29 (s, 3H, CH_3), 1.33 (s, 3H, CH_3), 1.36 (s, 3H, CH_3), 1.42 (s, 3H, CH_3), 3.32 (ddd, J = 9.8, 9.8, 4.8 Hz, 1H, OCH), 3.55 (dd, J = 9.8, 3.2 Hz, 1H, OCH), 3.75 (dd, J = 10.8, 4.8 Hz, 1H, OCH), 3.80 (s, 3H, OMe), 3.91 (dd, J = 3.2, 0.6 Hz, 1H, OCH), 3.92 (dd, J = 8.6, 5.6 Hz, 1H, OCH), 3.93 (dd, J = 10.4, 9.8 Hz, 1H, OCH), 4.02 (dd, J = 9.2, 6.0 Hz, 1H, OCH), 4.07 (dd, J = 8.6, 6.0 Hz, 1H, OCH), 4.13 (dd, J = 10.8, 5.2 Hz, 1H, OCH), 4.18 (ddd, J = 9.2, 6.0, 5.6 Hz, 1H, OCH), 4.20 (dd, J = 9.8, 9.8 Hz, 1H, OCH), 4.30 (dd, J = 10.4, 4.8 Hz, 1H, OCH), 4.36 (ddd, J = 6.0, 5.2, 4.8 Hz, 1H, OCH), 4.50 (d, J = 0.6 Hz, 1H, OCH), 4.58 (d, J = 12.4 Hz, 1H, OCHHPh), 4.69 (d, J = 12.4 Hz, 1H, OCHHPh), 4.81 (d, J = 11.6 Hz, 1H, OCHHAr), 4.90 (d, J = 11.6 Hz, 1H, OCHHAr), 5.61 (s, 1H, OCHPh), 6.85 (d, J = 8.6 Hz, 2H, Ar), 7.25-7.30 (m, 5H, Ar), 7.34-7.38 (m, 3H, Ar), 7.40 (d, J = 8.6 Hz, 2H, Ar), 7.49-7.51 (m, 2H, Ar); ^{13}C NMR (175 MHz, CDCl_3) δ : 25.3, 25.6, 26.9, 27.7, 55.3, 67.6, 67.9, 68.1, 68.6, 72.3, 73.3, 74.3, 75.4, 76.2, 77.7, 78.0, 78.6, 101.4, 102.5, 108.8, 109.6, 113.5 (2C), 126.0 (2C), 127.5 (2C), 128.2 (2C), 128.3 (2C), 128.8 (2C), 130.2 (2C), 130.6, 137.6, 138.4, 159.2

【0134】

(2) 上記 (1) で得た化合物 309 mg を、製造例 1 (2) と同様に処理して、化合物 (2, 3:4, 5-ジ-O-イソプロピリデン-D-リビトール-1-イル 3-O-ベンジル-4, 6-O-ベンジリデン- β -D-マンノピラノサイド) 216 mg を得た。収率 84%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.34 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.39 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 3H, CH_3), 3.35 (ddd, J = 10.4, 9.6, 4.8 Hz, 1H, OCH), 3.62 (dd, J = 9.6, 3.2 Hz, 1H, OCH), 3.85 (dd, J = 10.8, 6.0 Hz, 1H, OCH), 3.87 (dd, J = 10.4, 10.4 Hz, 1H, OCH), 3.93 (dd, J = 8.4, 4.8 Hz, 1H, OCH), 3.99 (dd, J = 10.8, 6.0 Hz, 1H, OCH), 4.03 (dd, J = 9.2, 6.0 Hz, 1H, OCH), 4.11 (dd, J = 3.2, 1.2 Hz, 1H, OCH), 4.12 (dd, J = 8.4, 6.0 Hz, 1H, OCH), 4.15 (ddd, J = 9.2, 6.0, 4.8 Hz, 1H, OCH), 4.19 (dd, J = 9.6, 9.6 Hz, 1H, OCH), 4.32 (dd, J = 10.4, 4.8 Hz, 1H, OCH), 4.39 (dd

d, J = 6.0, 6.0, 6.0 Hz, 1H, OCH), 4.56 (d, J = 1.2 Hz, 1H, OCH), 4.79 (d, J = 12.4 Hz, 1H, OCH HPh), 4.87 (d, J = 12.4 Hz, 1H, OCH HPh), 5.61 (s, 1H, OCHPh), 7.28-7.42 (m, 8H, Ar), 7.50 (dd, J = 8.0, 2.0 Hz, 2H, Ar); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 25.39, 25.41, 26.8, 27.8, 67.0, 67.4, 68.0, 68.6, 69.9, 72.4, 73.2, 76.0, 76.4, 78.0, 78.3, 100.5, 101.5, 108.8, 109.8, 126.0 (2C), 127.7, 127.9 (2C), 128.2 (2C), 128.4 (2C), 128.9, 137.5, 138.1)

【0135】

(3) 上記(2)で得た化合物195mgを、製造例1(3)と同様に処理して、化合物(2, 3:4, 5-ジ-オ-イソプロピリデン-D-リビトール-1-イル 3-オ-ベンジル-4, 6-オ-ベンジリデン-2-オ-オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド) 238mgを得た。

10

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.87 (t, J = 6.8 Hz, 3H, CH_3), 1.23-1.36 (m, 8H, $4 \times \text{CH}_2$), 1.315 (s, 3H, CH_3), 1.319 (s, 3H, CH_3), 1.39 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 3H, CH_3), 1.67 (tt, J = 7.6, 7.6 Hz, 2H, CH_2), 2.36 (t, J = 7.6 Hz, 2H, COCH_2), 3.39 (ddd, J = 10.4, 9.6, 5.2 Hz, 1H, OCH), 3.71 (dd, J = 9.6, 3.2 Hz, 1H, OCH), 3.87 (dd, J = 10.8, 4.0 Hz, 1H, OCH), 3.899 (dd, J = 8.4, 5.2 Hz, 1H, OCH), 3.903 (dd, J = 10.4, 10.4 Hz, 1H, OCH), 4.005 (dd, J = 9.6, 9.6 Hz, 1H, OCH), 4.005 (dd, J = 8.8, 6.0 Hz, 1H, OCH), 4.06 (dd, J = 10.8, 6.0 Hz, 1H, OCH), 4.09 (dd, J = 8.4, 6.0 Hz, 1H, OCH), 4.14 (ddd, J = 8.8, 6.0, 5.2 Hz, 1H, OCH), 4.319 (ddd, J = 6.0, 6.0, 4.0 Hz, 1H, OCH), 4.324 (dd, J = 10.4, 5.2 Hz, 1H, OCH), 4.63 (d, J = 12.4 Hz, 1H, OCH HPh), 4.67 (d, J = 1.2 Hz, 1H, OCH), 4.74 (d, J = 12.4 Hz, 1H, OCH HPh), 5.61 (s, 1H, OCHPh), 5.67 (dd, J = 3.2, 1.2 Hz, 1H, OCH), 7.28-7.33 (m, 3H, Ar), 7.35-7.42 (m, 5H, Ar), 7.49-7.52 (m, 2H, Ar); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 14.1, 22.6, 25.0, 25.2, 25.5, 26.8, 27.5, 28.9, 29.0, 31.6, 34.1, 67.3, 67.9, 68.1, 68.4, 68.5, 71.5, 73.4, 75.5, 76.2, 77.8, 77.9, 99.8, 101.5, 108.8, 109.6, 126.0 (2C), 127.69, 127.73 (2C), 128.17 (2C), 128.3 (2C), 128.9, 137.3, 137.7, 173.2

20

【0136】

(4) 上記(1)で得た化合物231mgを、製造例1(4)と同様に処理して、化合物(2, 3:4, 5-ジ-オ-イソプロピリデン-D-リビトール-1-イル 2-オ-オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド) 89.8mgを得た。収率52%

30

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 0.90 (t, J = 7.2 Hz, 3H, CH_3), 1.30-1.35 (m, 8H, $4 \times \text{CH}_2$), 1.30 (s, 3H, CH_3), 1.32 (s, 3H, CH_3), 1.37 (s, 3H, CH_3), 1.38 (s, 3H, CH_3), 1.63 (tt, J = 7.2, 7.2 Hz, 2H, CH_2), 2.35 (dt, J = 16.0, 7.2 Hz, 1H, COCHH), 2.39 (dt, J = 16.0, 7.2 Hz, 1H, COCHH), 3.26 (ddd, J = 9.6, 6.4, 2.4 Hz, 1H, OCH), 3.50 (dd, J = 9.6, 9.6 Hz, 1H, OCH), 3.63 (dd, J = 9.6, 3.6 Hz, 1H, OCH), 3.70 (dd, J = 12.0, 6.4 Hz, 1H, OCH), 3.82 (dd, J = 11.2, 4.4 Hz, 1H, OCH), 3.87 (dd, J = 8.4, 6.4 Hz, 1H, OCH), 3.90 (dd, J = 12.0, 2.4 Hz, 1H, OCH), 4.03 (dd, J = 11.2, 5.6 Hz, 1H, OCH), 4.049 (dd, J = 8.4, 6.4 Hz, 1H, OCH), 4.054 (dd, J = 8.4, 6.0 Hz, 1H, OCH), 4.22 (ddd, J = 8.4, 6.4, 6.0 Hz, 1H, OCH), 4.31 (ddd, J = 6.0, 5.6, 4.4 Hz, 1H, OCH), 4.69 (d, J = 0.8 Hz, 1H, OCH), 5.35 (dd, J = 3.6, 0.8 Hz, 1H, OCH); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 14.4, 23.7, 25.4, 25.7, 26.0, 27.1, 27.8, 30.2 (2C), 32.9, 35.1, 62.9, 68.5, 68.8, 68.9, 72.8, 73.6, 74.8, 77.6, 78.5, 79.2, 100.6, 109.9, 110.7, 175.1

40

【0137】

(5) 上記(4)で得た化合物79.2mgを、製造例1(5)と同様に処理して、化合物(2, 3:4, 5-ジ-オ-イソプロピリデン-D-リビトール-1-イル 3, 4, 6-トリ- α -ヘキサノイル-2-オ-オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド)

50

1.24 mgを得た。収率 7.6 %

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.86-0.92 (m, 12H, $4 \times \text{CH}_3$), 1.20-1.36 (m, 20H, $10 \times \text{CH}_2$), 1.31 (s, 3H, CH_3), 1.34 (s, 3H, CH_3), 1.389 (s, 3H, CH_3), 1.393 (s, 3H, CH_3), 1.50-1.69 (m, 8H, $4 \times \text{CH}_2$), 2.17-2.45 (m, 8H, $4 \times \text{COCH}_2$), 3.67 (ddd, $J = 10.0, 5.6, 2.4$ Hz, 1H, OCH), 3.84 (dd, $J = 10.8, 4.8$ Hz, 1H, OCH), 3.89 (dd, $J = 8.4, 6.0$ Hz, 1H, OCH), 4.00 (dd, $J = 8.4, 6.0$ Hz, 1H, OCH), 4.08 (dd, $J = 8.4, 6.0$ Hz, 1H, OCH), 4.09 (dd, $J = 10.8, 4.8$ Hz, 1H, OCH), 4.12 (ddd, $J = 8.4, 6.0, 6.0$ Hz, 1H, OCH), 4.17 (dd, $J = 12.0, 2.4$ Hz, 1H, OCH), 4.26 (dd, $J = 12.0, 5.6$ Hz, 1H, OCH), 4.31 (ddd, $J = 6.0, 4.8, 4.8$ Hz, 1H, OCH), 4.74 (s, 1H, OCH), 5.04 (dd, $J = 10.0, 3.2$ Hz, 1H, OCH), 5.28 (dd, $J = 10.0, 10.0$ Hz, 1H, OCH), 5.50

10

(d, $J = 3.2$ Hz, 1H, OCH); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 13.8 (2C), 13.9, 14.0, 22.2 (2C), 22.3, 22.6, 24.3, 24.4, 24.5, 25.0, 25.3, 25.5, 26.7, 27.5, 28.96, 29.01, 31.2 (2C), 31.3, 31.7, 33.9, 34.0 (2C), 34.1, 62.5, 65.8, 67.90, 67.92, 68.4, 71.0, 72.5, 73.3, 76.0, 78.0, 98.9, 108.8, 109.7, 172.2, 172.7, 173.0, 173.4

【0138】

(6) 上記(5)で得た化合物 1.11 mgを、製造例 1 (6)と同様に処理して、D-リビトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド 90.2 mgを得た。収率 90 %

20

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^1H NMR (700 MHz, CD_3OD) δ : 0.90 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H, $2 \times \text{CH}_3$), 0.91 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH_3), 0.93 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH_3), 1.23-1.44 (m, 20H, $10 \times \text{CH}_2$), 1.51-1.59 (m, 4H, $2 \times \text{CH}_2$), 1.62-1.69 (m, 4H, $2 \times \text{CH}_2$), 2.19 (dt, $J = 15.3, 7.4$ Hz, 1H, COCHH), 2.21 (dt, $J = 15.3, 7.4$ Hz, 1H, COCHH), 2.28 (dt, $J = 15.8, 7.4$ Hz, 1H, COCHH), 2.31 (dt, $J = 15.8, 7.4$ Hz, 1H, COCHH), 2.35 (q, $J = 7.4$ Hz, 2H, COCH_2), 2.40 (dt, $J = 15.4, 7.2$ Hz, 1H, COCHH), 2.48 (dt, $J = 15.4, 7.2$ Hz, 1H, COCHH), 3.58 (dd, $J = 6.2, 6.4$ Hz, 1H, OCH), 3.61 (dd, $J = 11.2, 6.2$ Hz, 1H, OCH), 3.71 (ddd, $J = 6.2, 6.2, 3.4$ Hz, 1H, OCH), 3.75 (dd, $J = 11.2, 3.4$ Hz, 1H, OCH), 3.84 (ddd, $J = 10.2, 4.2, 2.2$ Hz, 1H, OCH), 3.86 (ddd, $J = 6.4, 5.6, 3.4$ Hz, 1H, OCH), 3.87 (dd, $J = 10.2, 3.4$ Hz, 1H, OCH), 3.92 (dd, $J = 10.2, 5.6$ Hz, 1H, OCH), 4.14 (dd, $J = 12.3, 2.2$ Hz, 1H, OCH), 4.28 (dd, $J = 12.3, 4.2$ Hz, 1H, OCH), 4.93 (d, $J = 1.0$ Hz, 1H, OCH), 5.17 (dd, $J = 10.2, 3.2$ Hz, 1H, OCH), 5.29 (dd, $J = 10.2, 10.2$ Hz, 1H, OCH), 5.48 (dd, $J = 3.2, 1.0$ Hz, 1H, OCH); ^{13}C NMR (175 MHz, CD_3OD) δ : 14.2 (2C), 14.3, 14.5, 23.35, 23.37, 23.40, 23.8, 25.5, 25.58, 25.62, 26.3, 30.2, 30.3, 32.3, 32.36, 32.44, 33.0, 34.8, 34.9, 35.0, 35.2, 63.0, 64.5, 66.8, 70.5, 72.50, 72.53, 72.6, 73.5, 73.6, 74.1, 100.0, 173.75, 173.84, 174.7, 175.0

30

【0139】

製造例 6

40

(1) 参考例 1 のマンノシルスルフォキシド化合物 0.50 gおよびアルコール体 (1, 2:3, 4-ジ-O-イソプロピリデン-D-キシリトール) 0.24 gを用い、製造例 1 (1)と同様に処理して、化合物 (2, 3:4, 5-ジ-O-イソプロピリデン-L-キシリトリル 3-O-ベンジル-4, 6-O-ベンジリデン-2-O-p-メトキシベンジル- β -D-マンノピラノサイド) (1, 2:3, 4-ジ-O-イソプロピリデン-D-キシリトール-5-イル 3-O-ベンジル-4, 6-O-ベンジリデン-2-O-p-メトキシベンジル- β -D-マンノピラノサイド) 0.41 gを得た。収率 5.8 %

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^1H -NMR (700 MHz, CDCl_3) δ : 1.38 (s, 3H, CH_3), 1.39 (s, 3H, CH_3), 1.432 (s, 3H, CH_3), 1.434 (s, 3H, CH_3), 3.32 (ddd, $J = 10.0, 9.6, 4.8$ Hz, 1H, H-5), 3.57 (dd,

50

J = 9.9, 3.2 Hz, 1H, H-3), 3.78 (dd, J = 11.6, 3.6 Hz, 1H, H-1' a), 3.80 (s, 3H, OCH₃), 3.88 (dd, J = 8.2, 7.0 Hz, 1H, H-5' a) 3.93 (dd, J = 10.0, 4.8 Hz, 1H, H-6a), 3.97 (d, J = 3.2 Hz, 1H, H-2), 3.98 (dd, J = 11.6, 3.6 Hz, 1H, H-1' b), 4.02 (dd, J = 8.2, 7.0 Hz, 1H, H-5' b), 4.05 (dd, J = 8.0, 4.2 Hz, 1H, H-3'), 4.10 (ddd, J = 8.0, 3.6, 3.6 Hz, 1H, H-2'), 4.16 (dd d, J = 7.0, 7.0, 4.2 Hz, 1H, H-4'), 4.19 (dd, J = 9.9, 9.6 Hz, 1H, H-4), 4.29 (dd, J = 10.0, 4.8 Hz, 1H, H-6b), 4.54 (s, 1H, H-1), 4.58 (d, J = 12.4 Hz, 1H, OCHHPh), 4.69 (d, J = 12.4 Hz, 1H, OCHHPh), 4.80 (d, J = 11.6 Hz, 1H, OCHHPhOMe), 4.87 (d, J = 11.6 Hz, 1H, OCHHPhOMe), 5.61 (s, 1H, H-7), 6.84-6.86 (m, 2H, Ar), 7.26-7.31 (m, 6H, Ar), 7.34-7.39 (m, 4H, Ar), 7.49-7.50 (m, 2H, Ar); ¹³C NMR (175 MHz, CDCl₃) δ: -0.01 1.01 25.56 25.60 26.2 27.0 27.2 29.7 55.3 65.68 65.73 67.7 68.2 68.5 72.5 74.5 75.0 75.1 75.6 76.26 76.32 77.9 78.6 101.4 102.6 109.4 109.7 113.5 113.6 126.0 127.51 127.55 127.58 128.2 128.3 128.9 129.4 130.1 130.2 130.4

【0140】

(2) 上記(1)で得た化合物0.339gを、製造例1(2)と同様に処理して、化合物(2, 3:4, 5-ジ-オ-イソプロピリデン-L-キシリトリル 3-オ-ベンジル-4, 6-オ-ベンジリデン-β-D-マンノピラノサイド) (1, 2:3, 4-ジ-オ-イソプロピリデン-D-キシリトール-5-イル 3-オ-ベンジル-4, 6-オ-ベンジリデン-β-D-マンノピラノサイド)を得た。収率61% 得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 1.37 (s, 3H, CH₃), 1.41 (s, 3H, CH₃), 1.43 (s, 6H, CH₃), 2.60 (brs, 1H, OH), 3.35 (ddd, J = 10.4, 10.0, 4.8 Hz, 1H, H-5), 3.65 (dd, J = 9.6, 3.2 Hz, 1H, H-3), 3.71 (dd, J = 10.8, 6.8 Hz, 1H, H-1' a), 3.83 (dd, J = 10.4, 4.8 Hz, 1H, H-6a), 3.87 (dd, J = 8.8, 7.6 Hz, 1H, H-5' a) 3.91 (d, J = 3.2 Hz, 1H, H-2), 3.98 (dd, J = 10.8, 4.4 Hz, 1H, H-1' b), 4.04 (dd, J = 8.4, 6.8 Hz, 1H, H-3'), 4.11-4.22 (m, 1H, H-5' b), 4.11-4.22 (m, 1H, H-2'), 4.11-4.22 (m, 1H, H-4'), 4.11-4.22 (m, 1H, H-4), 4.32 (dd, J = 10.4, 4.8 Hz, 1H, H-6b), 4.61 (s, 1H, H-1), 4.78 (d, J = 12.4 Hz, 1H, OCHHPh), 4.85 (d, J = 12.4 Hz, 1H, OCHHPh), 5.61 (s, 1H, H-7), 7.29-7.42 (m, 8H, Ar), 7.49-7.51 (m, 2H, Ar); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 25.4 26.2 27.0 27.1 65.6 67.0 68.5 69.7 70.5 72.5 75.3 76.3 76.5 78.3 78.4 100.3 101.6 109.8 110.2 126.0 (2C) 127.8 127.9 (2C) 128.2 (2C) 128.4 (2C) 129.0 137.4 137.9

【0141】

(3) 上記(2)で得た化合物0.157gを、製造例1(3)と同様に処理して、化合物(2, 3:4, 5-ジ-オ-イソプロピリデン-L-キシリトリル 3-オ-ベンジル-4, 6-オ-ベンジリデン-2-オ-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド) (1, 2:3, 4-ジ-オ-イソプロピリデン-D-キシリトール-5-イル 3-オ-ベンジル-4, 6-オ-ベンジリデン-2-オ-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド) 0.189gを得た。収率98%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.87 (t, J = 6.4 Hz, 3H, CH₃), 1.24-1.35 (m, 8H, CH₂), 1.38 (s, 3H, CH₃), 1.39 (s, 3H, CH₃), 1.43 (s, 6H, CH₃), 1.66 (dt, J = 7.2, 7.2 Hz, 2H, CH₂CH₂CO), 2.40 (t, J = 7.6 Hz, 2H, CH₂CH₂CO), 3.39 (ddd, J = 9.6, 9.6, 4.8 Hz, 1H, H-5), 3.71 (dd, J = 10.4, 4.8 Hz, 1H, H-1' a), 3.72 (dd, J = 9.6, 3.2 Hz, 1H, H-3), 3.87 (dd, J = 8.8, 7.6 Hz, 1H, H-5' a), 3.86 (dd, J = 8.0, 4.4 Hz, 1H, H-3'), 3.90 (dd, J = 10.0, 10.0 Hz, 1H, H-6a), 3.92 (dd, J = 10.4, 4.8 Hz, 1H, H-1' b), 3.99 (dd, J = 9.6, 9.6 Hz, 1H, H-4), 3.997 (dd, J = 8.4, 6.8 Hz, 1H, H-5' b), 4.09 (ddd, J = 7.2, 7.2, 5.2 Hz, 1H, H-4'), 4.16 (dt, J = 7.2, 5.2 Hz, 1H, H-2'), 4.33 (dd, J = 10.4, 4.8 Hz, 1H, H-6b), 4.62 (d, J = 12.8 Hz, 1H, OCHHPh), 4.69 (s, 1H, H-1), 4.73 (d, J = 12.8 Hz, 1H, OCHHPh), 5.61 (s, 1H

, H-7), 5.69 (d, J = 2.8 Hz, 1H, H-2), 7.28-7.42 (m, 8H, Ar), 7.49-7.51 (m, 2H, Ar); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 14.1 22.6 24.9 25.4 26.2 26.97 27.02 28.9 29.0 31.7 34.1 65.6 67.4 68.2 68.4 70.3 71.6 75.4 75.6 76.0 77.9 78.7 99.7 101.5 109.7 109.9 126.0 (2C) 127.7 (3C) 128.2 (2C) 128.3 (2C) 129.0 137.3 137.6 173.1

【0142】

(4) 上記(3)で得た化合物0.169gを、製造例1(4)と同様に処理して、化合物(2, 3:4, 5-ジ- O -イソプロピリデン- L -キシリトリル 2- O -オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド) (1, 2:3, 4-ジ- O -イソプロピリデン-D-キシリトル-5-イル 2- O -オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド) 0.094gを得た。収率78%

10

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 0.90 (t, J = 6.8 Hz, 3H, CH_3), 1.30-1.33 (m, 8H, CH_2), 1.35 (s, 6H, CH_3), 1.38 (s, 3H, CH_3), 1.39 (s, 3H, CH_3), 1.62 (dt, J = 14.4, 7.6 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 2.38 (ddd, J = 7.2, 7.2, 5.6 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 3.28 (ddd, J = 9.6, 6.4, 2.8 Hz, 1H, H-5), 3.50 (dd, J = 9.6, 9.6 Hz, 1H, H-4), 3.64 (dd, J = 9.6, 3.2 Hz, 1H, H-3), 3.70 (dd, J = 12.0, 6.4 Hz, 1H, H-6a), 3.71 (dd, J = 10.4, 4.8 Hz, 1H, H-1'a), 3.85 (dd, J = 8.0, 7.6 Hz, 1H, H-5'a), 3.89 (dd, J = 8.0, 4.4 Hz, 1H, H-3'), 3.91 (dd, J = 12.0, 2.4 Hz, 1H, H-6b), 3.96 (dd, J = 10.4, 5.2 Hz, 1H, H-1'b), 4.01 (dd, J = 8.4, 6.8 Hz, 1H, H-5'b), 4.10 (dt, J = 8.0, 5.2 Hz, 1H, H-4'), 4.18 (ddd, J = 8.0, 6.8, 4.0 Hz, 1H, H-2'), 4.70 (d, J = 0.8 Hz, 1H, H-1), 5.35 (dd, J = 3.2, 0.8 Hz, 1H, H-2); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 14.4 23.7 25.9 26.0 26.6 27.3 27.5 30.16 30.17 32.9 35.1 62.9 66.8 68.9 70.8 72.8 73.5 76.5 77.3 78.7 79.7 100.5 110.68 110.72 175.0

20

【0143】

(5) 上記(4)で得た化合物0.074gを、製造例1(5)と同様に処理して、化合物(2, 3:4, 5-ジ- O -イソプロピリデン- L -キシリトリル 3, 4, 6-トリ- O -ヘキサノイル-2- O -オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド) (1, 2:3, 4-ジ- O -イソプロピリデン-D-キシリトル-5-イル 3, 4, 6-トリ- O -ヘキサノイル-2- O -オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド) 0.105gを得た。収率76%

30

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.86 (s, 3H, CH_3), 0.88 (s, 3H, CH_3), 0.90 (s, 3H, CH_3), 0.92 (s, 3H, CH_3), 1.23-1.33 (m, 20H, CH_2), 1.37 (s, 3H, CH_3), 1.39 (s, 6H, CH_3), 1.418 (s, 3H, CH_3), 1.423 (s, 3H, CH_3), 1.50-1.67 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 2.20 (ddd, J = 7.6, 7.6, 4.0 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 2.26 (ddd, J = 7.6, 7.6, 5.2 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 2.34 (ddd, J = 16.8, 7.6, 5.2 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 2.42 (ddd, J = 7.6, 7.6, 3.6 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 3.66 (ddd, J = 10.0, 5.6, 2.8 Hz, 1H, H-5), 3.72 (dd, J = 10.4, 5.6 Hz, 1H, H-5'b), 3.83 (dd, J = 11.2, 8.0 Hz, 1H, H-1'a), 3.83 (ddd, J = 8.0, 8.0, 6.4 Hz, 1H, H-2'), 3.90 (dd, J = 10.4, 5.6 Hz, 1H, H-5'a), 3.89 (dd, J = 8.0, 6.4 Hz, 1H, H-3'), 4.08 (dt, J = 8.0, 5.6 Hz, 1H, H-4'), 4.14 (d, J = 11.2, 6.4 Hz, 1H, H-1'b), 4.17 (dd, J = 12.0, 2.8 Hz, 1H, H-6a), 4.24 (dd, J = 12.0, 5.6 Hz, 1H, H-6b), 4.77 (s, 1H, H-1), 5.06 (dd, J = 10.0, 3.6 Hz, 1H, H-3), 5.26 (dd, J = 10.0, 10.0 Hz, 1H, H-4), 5.52 (d, J = 2.8 Hz, 1H, H-2); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 13.8 (2C) 13.9 14.1 22.2 (2C) 22.3 22.6 24.3 24.45 24.48 25.0 25.4 26.2 26.95 27.03 28.97 29.01 31.2 (2C) 31.3 31.7 33.9 34.0 (2C) 34.1 62.4 65.6 65.7 68.3 70.2 70.9 72.7 75.4 76.0 78.8 98.5 109.7 110.0 172.3 172.6 173.0 173.4)

40

【0144】

(6) 上記(5)で得た化合物0.085gを、製造例1(6)と同様に処理して、 L -キシリトリル 3, 4, 6-トリ- O -ヘキサノイル-2- O -オクタノイル- β -D

50

ーマンノピラノサイド (D-キシリトール-5-イル 3, 4, 6-トリ- α -ヘキサノイル-2- α -オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド) 0.061 gを得た。収率 90%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^1H NMR (700 MHz, CD_3OD) δ : 0.89-0.93 (m, 12H, CH_3), 1.23-1.42 (m, 20H, CH_2), 1.51-1.59 (m, 4H, CH_2), 1.62-1.69 (m, 4H, CH_2), 2.18-2.48 (m, 8H, COCH_2), 3.56 (dd, $J = 7.8, 4.1$ Hz, 1H, H-3'), 3.58 (dd, $J = 11.2, 4.8$ Hz, 1H, H-5'b), 3.63 (dd, $J = 11.2, 4.8$ Hz, 1H, H-5'a), 3.67 (dd, $J = 10.4, 7.0$ Hz, 1H, H-1'a), 3.71 (dt, $J = 4.8, 4.1$ Hz, 1H, H-4'), 3.82 (ddd, $J = 10.0, 4.2, 2.2$ Hz, 1H, H-5), 3.86 (ddd, $J = 7.8, 7.0, 4.2$ Hz, 1H, H-2'), 3.95 (dd, $J = 10.4, 4.2$ Hz, 1H, H-1'b), 4.14 (dd, $J = 12.3, 2.2$ Hz, 1H, H-6a), 4.28 (dd, $J = 12.3, 4.2$ Hz, 1H, H-6b), 4.91 (d, $J = 0.98$ Hz, 1H, H-1), 5.16 (dd, $J = 10.2, 3.2$ Hz, 1H, H-3), 5.29 (dd, $J = 10.2, 10.0$ Hz, 1H, H-4), 5.48 (dd, $J = 3.2, 0.98$ Hz, 1H, H-2); ^{13}C NMR (175 MHz, CD_3OD) δ : 14.2 (2C) 14.3 14.5 23.36 23.38 23.41 23.8 25.46 25.59 25.62 26.3 30.2 30.3 32.3 32.36 32.44 33.0 34.8 34.92 34.96 35.2 63.0 64.3 66.8 70.5 72.1 72.3 72.7 72.8 73.5 73.9 100.3 173.7 173.8 174.7 175.0

【0145】

製造例 7

(1) 参考例 1 のマンノシルスルフォキシド化合物 1.75 g および参考例 4 のラセミ体のアルコール体 (1- α -tert-ブチルジメチルシリル-2, 3- α -イソプロピリデン-エリトリール) 0.99 g とを用い、製造例 1 (1) と同様に処理して、化合物 (a) および (b) (1- α -tert-ブチルジメチルシリル-2, 3- α -イソプロピリデン-エリトリール 3- α -ベンジル-4, 6- α -ベンジリデン-2- α -p-メトキシベンジル- β -D-マンノピラノサイド) 1.32 g を得た。収率 60%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

(化合物 (a) の物理恒数: ^1H -NMR (700 MHz, CDCl_3) δ : 0.039 (3H, s), 0.042 (3H, s), 0.87 (9H, s), 1.38 (3H, s), 1.45 (3H, s), 3.31 (1H, ddd, $J = 10.4, 9.6, 4.8$), 3.57 (1H, dd, $J = 9.6, 3.2$), 3.57 (1H, dd, $J = 10.1, 4.4$), 3.60 (1H, dd, 11.0, 2.4), 3.62 (1H, dd, $J = 10.1, 7.0$), 3.80 (3H, s), 3.92 (1H, dd, $J = 10.4, 10.4$), 4.01 (1H, dd, $J = 3.2, 0.6$), 4.13 (1H, ddd, $J = 7.0, 6.2, 4.4$), 4.19 (1H, dd, $J = 9.6, 9.6$), 4.27 (1H, dd, $J = 10.4, 4.8$), 4.29 (1H, dd, $J = 11.0, 2.6$), 4.44 (1H, ddd, $J = 6.2, 2.6, 2.4$), 4.55 (1H, d, $J = 0.6$), 4.58 (1H, d, $J = 12.6$), 4.66 (1H, d, $J = 12.6$), 4.85 (1H, d, $J = 11.9$), 4.91 (1H, d, $J = 11.9$), 5.62 (1H, s), 6.85 (2H, d, $J = 8.5$), 7.25-7.33 (5H, m), 7.33-7.39 (3H, m), 7.41 (2H, d, $J = 8.5$), 7.48-7.51 (2H, m). ^{13}C -NMR (175 MHz, CDCl_3) δ : -5.56, -5.52, 18.1, 25.4, 25.8 (3C), 28.0, 55.2, 61.6, 67.6, 68.56, 68.58, 72.2, 72.3, 74.9, 76.7, 77.7, 78.6, 79.3, 101.4, 102.2, 108.6, 113.5 (2C), 126.0 (2C), 127.51 (2C), 127.53, 128.2 (2C), 128.3 (2C), 128.8, 130.3, 130.5 (2C), 137.6, 138.3, 159.2.)

(化合物 (b) の物理恒数: ^1H -NMR (700 MHz, CDCl_3) δ : 0.041 (3H, s), 0.046 (3H, s), 0.87 (9H, s), 1.37 (3H, s), 1.44 (3H, s), 3.31 (1H, ddd, $J = 10.3, 9.5, 4.8$), 3.56 (1H, dd, $J = 9.5, 3.2$), 3.65 (1H, dd, $J = 10.8, 5.1$), 3.74 (1H, dd, 10.8, 6.1), 3.76 (1H, dd, $J = 10.7, 4.9$), 3.80 (3H, s), 3.91 (1H, dd, $J = 3.2, 0.6$), 3.93 (1H, dd, $J = 10.3, 10.3$), 4.02 (1H, dd, $J = 10.7, 6.1$), 4.17 (1H, ddd, $J = 6.1, 6.1, 5.1$), 4.19 (1H, dd, $J = 9.5, 9.5$), 4.28 (1H, dd, $J = 10.3, 4.8$), 4.34 (1H, ddd, $J = 6.1, 6.1, 4.9$), 4.47 (1H, d, $J = 0.6$), 4.58 (1H, d, $J = 12.6$), 4.68 (1H, d, $J = 12.6$), 4.81 (1H, d, $J = 11.8$), 4.90 (1H, d, $J = 11.8$), 5.61 (1H, s), 6.85 (2H, d, $J = 8.7$), 7.25-7.32 (5H, m), 7.34-7.41 (3H, m), 7.39 (2H, d, $J = 8.7$), 7.48-7.51 (2H, m). ^{13}C -NMR (175 MHz, CDCl_3) δ : -5.43, -5.39, 18.2, 25.3, 25.9 (3C), 27.8, 55.2, 61.8, 67.7, 68.3, 68.6, 72.3, 74.3, 75.2, 75.8, 77.2, 77.8, 78.6, 101.4, 102.4, 108.5, 113.5 (2C), 126.0 (2C), 127.5 (3C), 128.2 (2C), 1

28.3 (2C), 128.8, 130.3 (2C), 130.5, 137.6, 138.3, 159.2.

【0146】

(2) 上記(1)で得た化合物(a)を、製造例1(2)と同様に処理して、化合物(1-O-t e r t -ブチルジメチルシリル-2, 3-O-イソプロピリデン-L-エリトリトリル 3-O-ベンジル-4, 6-O-ベンジリデン-2-ヒドロキシ-β-D-マンノピラノサイド)を得た。収率84%

【0147】

(3) 上記(2)で得た化合物を、製造例1(3)と同様に処理して、化合物(1-O-t e r t -ブチルジメチルシリル-2, 3-O-イソプロピリデン-L-エリトリトリル 3-O-ベンジル-4, 6-O-ベンジリデン-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド) 0.58gを得た。

10

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.047 (3H, s), 0.048 (3H, s), 0.87 (3H, J = 7.4), 0.88 (9H, s), 1.21-1.32 (8H, m), 1.35 (3H, s), 1.42 (3H, s), 1.64-1.69 (2H, m), 2.46 (2H, t, J = 7.6), 3.38 (1H, ddd, J = 10.3, 9.7, 4.8), 3.57 (1H, dd, J = 10.7, 4.7), 3.62 (1H, dd, J = 10.7, 7.3), 3.70 (1H, dd, J = 11.3, 8.1), 3.73 (1H, dd, J = 9.7, 3.3), 3.89 (1H, dd, J = 10.3, 10.3), 3.98 (1H, dd, J = 9.7, 9.7), 4.11 (1H, ddd, J = 7.3, 6.3, 4.7), 4.14 (1H, dd, J = 11.3, 3.0), 4.31 (1H, dd, J = 10.3, 4.8), 4.34 (1H, ddd, J = 8.1, 6.3, 3.0), 4.63 (1H, d, J = 12.4), 4.74 (1H, d, J = 12.4), 4.74 (1H, d, J = 1.2), 5.61 (1H, s), 5.72 (1H, dd, J = 3.3, 1.2), 7.25-7.32 (5H, m), 7.35-7.41 (3H, m), 7.49-7.52 (2H, m). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: -5.52, -5.49, 14.0, 18.1, 22.6, 25.0, 25.3 (3C), 25.8, 27.9, 28.9, 29.0, 31.7, 34.2, 61.6, 67.3, 68.4, 68.49, 68.52, 71.5, 75.7, 76.78, 76.82, 78.0, 99.7, 101.5, 108.7, 126.1 (2C), 127.67, 127.72 (2C), 128.2 (2C), 128.3 (2C), 128.9, 137.4, 137.7, 173.2.)

20

【0148】

(4) 上記(3)で得た化合物100mgを、製造例1(4)と同様に処理して、化合物(1-O-t e r t -ブチルジメチルシリル-2, 3-O-イソプロピリデン-L-エリトリトリル 2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド) 55.9mgを得た。収率74%

30

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 0.041 (6H, s), 0.80-0.82 (3H, m), 0.82 (9H, s), 1.20-1.31 (8H, m), 1.23 (3H, s), 1.32 (3H, s), 1.50-1.55 (2H, m), 2.25-2.31 (2H, m), 3.15 (1H, ddd, J = 9.6, 6.8, 4.9), 3.43 (1H, t, J = 9.6, 9.6), 3.54 (1H, dd, J = 9.6, 3.6), 3.56 (1H, dd, J = 11.4, 6.6), 3.58 (1H, dd, J = 11.2, 6.8), 3.64 (1H, dd, J = 10.8, 6.0), 3.66 (1H, dd, J = 11.2, 4.9), 3.80 (1H, dd, J = 11.4, 2.4), 3.93 (1H, dd, J = 10.8, 4.8), 4.07 (1H, ddd, J = 6.6, 6.0, 2.4), 4.20 (1H, dd, J = 6.0, 6.0, 4.8), 4.61 (1H, d, J = 0.8), 5.62 (1H, dd, J = 3.6, 0.8). ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 14.4, 19.2, 23.7, 25.6, 26.0, 26.4 (3C), 28.1, 30.1 (2C), 33.0, 35.1, 62.9, 63.2, 68.96, 69.02, 72.9, 73.6, 77.5, 78.5, 79.0, 100.4, 109.8, 175.0.

40

【0149】

(5) 上記(4)で得た化合物40.0gを、製造例1(5)と同様に処理して、化合物(1-O-t e r t -ブチルジメチルシリル-2, 3-O-イソプロピリデン-L-エリトリトリル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド) 0.06gを得た。収率96%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.050 (3H, s), 0.052 (3H, s), 0.87 (12H, t, J = 7.2), 0.88 (9H, s), 1.24-1.36 (20H, m), 1.34 (3H, s), 1.43 (3H, s), 1.50-1.70 (8H, m), 2.15-2.50 (8H, m), 3.58 (1H, dd, J = 11.6, 6.4), 3.63 (1H, dd, J = 11.6, 5.2)

50

, 3.64 (1H, ddd, J = 10.0, 5.0, 2.4), 3.72 (1H, dd, J = 11.6, 8.0), 4.10 (1H, dd, J = 11.6, 4.4), 4.11 (1H, ddd, J = 5.2, 4.4, 2.8), 4.15 (1H, dd, J = 12.2, 2.4), 4.26 (1H, dd, J = 12.2, 5.0), 4.33 (1H, ddd, J = 8.0, 6.4, 2.8), 4.83 (1H, d, J = 0.4), 5.07 (1H, dd, J = 10.0, 3.2), 5.29 (1H, dd, J = 10.0, 10.0), 5.53 (1H, dd, J = 3.2, 0.4). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 13.8 (2C), 13.9, 14.1, 18.2, 22.2 (2C), 22.3, 22.6, 24.3, 24.4, 24.5, 25.0, 25.3, 25.9 (3C), 27.9, 28.96, 29.00, 31.2 (2C), 31.3, 31.7, 33.95 (2C), 34.02, 34.2, 61.6, 62.3, 65.7, 68.4, 68.7, 71.1, 72.6, 76.9 (2C), 98.7, 108.7, 172.2, 172.7, 173.0, 173.5.

【0150】

(6) 上記(5)で得た化合物0.05gを、製造例1(6)と同様に処理して、L-エリトリトリル 3, 4, 6-トリ-*O*-ヘキサノイル-2-*O*-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド0.03gを得た。収率75%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹H-NMR (CD₃OD) δ: 0.90 (6H, t, J = 7.2), 0.916 (3H, t, J = 6.8), 0.923 (3H, t, J = 7.0), 1.23-1.43 (20H, m), 1.51-1.59 (4H, m), 1.62-1.71 (4H, m), 2.19 (1H, dt, J = 15.2, 7.2), 2.21 (1H, dt, J = 15.1, 7.2), 2.27 (1H, dt, J = 15.8, 7.2), 2.31 (1H, dt, J = 15.8, 7.2), 2.34 (1H, dt, J = 15.8, 7.4), 2.37 (1H, dt, J = 15.8, 7.6), 2.40 (1H, dt, J = 15.4, 7.2), 2.46 (1H, dt, J = 15.2, 7.2), 3.52 (1H, dd, J = 6.2, 6.2, 3.6), 3.57 (1H, dd, J = 11.4, 6.2), 3.64 (1H, dd, J = 10.0, 3.2), 3.66 (1H, ddd, J = 6.2, 3.2, 2.3), 3.70 (1H, dd, J = 11.4, 3.6), 3.82 (1H, dd, J = 10.0, 4.4, 2.4), 4.05 (1H, dd, J = 10.0, 2.3), 4.14 (1H, dd, J = 12.4, 2.4), 4.28 (1H, dd, J = 12.4, 4.4), 4.90 (1H, d, J = 0.9), 5.16 (1H, dd, J = 10.0, 3.3), 5.29 (1H, dd, J = 10.0, 10.0), 5.50 (1H, dd, J = 3.3, 0.9). ¹³C-NMR (CD₃OD) δ: 14.2 (2C), 14.3, 14.5, 23.36, 23.38, 23.4, 23.8, 25.5, 25.60, 25.62, 26.4, 30.2, 30.3, 32.34, 32.36, 32.5, 33.0, 34.8, 34.9, 35.0, 35.2, 63.1, 64.6, 66.8, 70.5, 72.4, 72.7, 73.1, 73.5, 73.6, 100.5, 173.78, 173.84, 174.7, 175.0.

【0151】

(7) また、上記(1)で得た化合物(b)を用いて、上記と全く同様に実施することによって、D-エリトリトリル 3, 4, 6-トリ-*O*-ヘキサノイル-2-*O*-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド(エリトリトリル-1-イル 3, 4, 6-トリ-*O*-ヘキサノイル-2-*O*-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド)0.02gを得た。収率75%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹H-NMR (CD₃OD) δ: 0.90 (6H, t, J = 7.2), 0.92 (3H, t, J = 7.0), 0.94 (3H, t, J = 7.6), 1.24-1.46 (20H, m), 1.51-1.60 (4H, m), 1.61-1.71 (4H, m), 2.19 (1H, dt, J = 15.0, 7.2), 2.21 (1H, dt, J = 14.8, 7.8), 2.27 (1H, dt, J = 15.8, 7.4), 2.31 (1H, dt, J = 15.8, 7.4), 2.36 (1H, dt, J = 15.1, 7.4), 2.37 (1H, dt, J = 15.8, 7.6), 2.40 (1H, dt, J = 15.5, 7.2), 2.47 (1H, dt, J = 15.4, 7.2), 3.56 (1H, ddd, J = 6.2, 5.8, 3.0), 3.58 (1H, dd, J = 10.8, 6.2), 3.67 (1H, ddd, J = 5.8, 5.8, 3.6), 3.71 (1H, dd, J = 10.8, 3.0), 3.83 (1H, dd, J = 10.8, 3.6), 3.83 (1H, ddd, J = 10.0, 4.6, 2.2), 3.90 (1H, dd, J = 10.8, 5.8), 4.14 (1H, dd, J = 12.4, 2.2), 4.28 (1H, dd, J = 12.4, 4.6), 4.91 (1H, d, J = 1.0), 5.16 (1H, dd, J = 10.0, 3.2), 5.29 (1H, dd, J = 10.0, 10.0), 5.48 (1H, dd, J = 3.2, 1.0). ¹³C-NMR (CD₃OD) δ: 14.2 (2C), 14.3, 14.5, 23.37 (2C), 23.40, 23.8, 25.5, 25.58, 25.62, 26.3, 30.2, 30.3, 32.34, 32.36, 32.4, 33.0, 34.8, 34.9, 35.0, 35.2, 63.0, 64.6, 66.8, 69.1, 70.4, 72.1, 72.6, 73.4, 73.5, 100.0, 173.76, 173.83, 174.7, 174.9.

【0152】

製造例8

(1) 参考例1のマンノシルスルフォキシド化合物0.50gおよびアルコール体(4-*O*-tert-ブチルジメチルシリル-2, 3-*O*-イソプロピリデン-L-トレイト

ール) 0.28 g とを用い、製造例 1 (1) と同様に処理して、化合物 (4-O-tert-ブチルジメチルシリル-2, 3-O-イソプロピリデン-L-トレイトリル 3-O-ベンジル-4, 6-O-ベンジリデン-2-O-p-メトキシベンジル-β-D-マンノピラノサイド) 0.37 g を得た。収率 59%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹H NMR (700 MHz, CDCl₃) δ: 0.06 (s, 3H, SiCH₃), 0.07 (s, 3H, SiCH₃), 0.89 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.37 (s, 3H, CH₃), 1.40 (s, 3H, CH₃), 3.32 (ddd, J = 10.4, 9.6, 5.0 Hz, 1H, H-5), 3.56 (dd, J = 10.0, 3.2 Hz, 1H, H-3), 3.74 (dd, J = 10.8, 5.3 Hz, 1H, H-1' a), 3.78 (dd, J = 10.8, 4.0 Hz, 1H, H-1' b), 3.80 (s, 3H, OCH₃), 3.82 (dd, J = 11.6, 3.2 Hz, 1H, H-4' a), 3.92 (dd, J = 10.4, 10.4 Hz, 1H, H-6a), 3.96 (dd, J = 3.2, 0.6 Hz, 1H, H-2), 3.99 (dd, J = 11.6, 3.2 Hz, 1H, H-4' b), 4.04 (ddd, J = 8.0, 5.3, 4.0 Hz, 1H, H-2'), 4.08 (ddd, J = 8.0, 3.2, 3.2 Hz, 1H, H-3'), 4.18 (dd, J = 10.0, 9.6 Hz, 1H, H-4), 4.29 (dd, J = 10.4, 5.0 Hz, 1H, H-6b), 4.558 (d, J = 12.4 Hz, 1H, OCHHPh), 4.560 (d, J = 0.6 Hz, 1H, H-1), 4.66 (d, J = 12.4 Hz, 1H, OCHHPh), 4.80 (d, J = 11.8 Hz, 1H, OCHHPhOMe), 4.90 (d, J = 11.8 Hz, 1H, OCHHPhOMe), 5.61 (s, 1H, OCHPh), 6.84-6.86 (m, 2H, Ar), 7.25-7.39 (m, 10H, Ar), 7.49-7.51 (m, 2H, Ar); ¹³C NMR (175 MHz, CDCl₃) δ: -5.43, -5.38, 18.3, 25.9 (3C), 27.0, 27.2, 55.2, 63.3, 67.6, 68.5, 68.6, 72.3, 74.4, 75.3, 77.0, 77.5, 77.7, 78.6, 101.4, 102.6, 109.0, 113.5 (2C), 126.0 (2C), 127.5 (3C), 128.2 (2C), 128.3 (2C), 128.8, 130.2 (2C), 130.5, 137.6, 138.3, 159.2

【0153】

(2) 上記 (1) で得た化合物 373 mg を、製造例 1 (2) と同様に処理して、化合物 (4-O-tert-ブチルジメチルシリル-2, 3-O-イソプロピリデン-L-トレイトール-1-イル 3-O-ベンジル-4, 6-O-ベンジリデン-2-O-p-メトキシベンジル-β-D-マンノピラノサイド) 196 mg を得た。収率 63%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.07 (s, 6H, SiCH₃), 0.89 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.389 (s, 3H, CH₃), 1.392 (s, 3H, CH₃), 3.34 (ddd, J = 10.0, 9.6, 4.4 Hz, 1H, H-5), 3.63 (dd, J = 9.6, 3.2 Hz, 1H, H-3), 3.71 (dd, J = 10.8, 5.6 Hz, 1H, H-1' a), 3.79 (dd, J = 10.8, 4.4 Hz, 1H, H-1' b), 3.86 (dd, J = 11.2, 3.2 Hz, 1H, H-4' a), 3.88 (dd, J = 10.8, 10.0 Hz, 1H, H-6a), 3.95 (ddd, J = 5.6, 4.4, 3.2 Hz, 1H, H-2'), 3.97 (dd, J = 11.2, 4.4 Hz, 1H, H-4' b), 4.09 (ddd, J = 8.0, 4.4, 3.2 Hz, 1H, H-3'), 4.16 (dd, J = 3.2, 0.6 Hz, 1H, H-2), 4.16 (dd, J = 9.6, 9.6 Hz, 1H, H-4), 4.32 (dd, J = 10.8, 5.2 Hz, 1H, H-6b), 4.60 (d, J = 0.6 Hz, 1H, H-1), 4.78 (d, J = 12.4 Hz, 1H, OCHHPh), 4.87 (d, J = 12.4 Hz, 1H, OCHHPh), 5.61 (s, 1H, OCHPh), 7.29-7.42 (m, 8H, Ar), 7.49-7.51 (m, 2H, Ar); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: -5.44, -5.39, 18.3, 25.9 (3C), 27.00, 27.03, 63.5, 67.0, 68.6, 69.0, 70.0, 72.5, 76.6, 77.0, 77.7, 78.4, 100.6, 101.5, 109.4, 126.0 (2C), 127.8, 127.9 (2C), 128.2 (2C), 128.4 (2C), 128.9, 137.4, 138.0

【0154】

(3) 上記 (2) で得た化合物 196 mg を、製造例 1 (3) と同様に処理して、化合物 (4-O-tert-ブチルジメチルシリル-2, 3-O-イソプロピリデン-L-トレイトール-1-イル 3-O-ベンジル-4, 6-O-ベンジリデン-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド) 190 mg を得た。収率 81%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.062 (s, 3H, SiCH₃), 0.065 (s, 3H, SiCH₃), 0.87 (t, J = 7.2 Hz, 3H, CH₃), 0.89 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.26-1.40 (m, 8H, CH₂), 1.38 (s, 3H, CH₃), 1.39 (s, 3H, CH₃), 1.66 (tt, J = 7.2, 7.2 Hz, 2H, CH₂CH₂CO), 2.45 (t, J = 7.2 Hz, 2H, CH₂CH₂CO), 3.34 (ddd, J = 10.4, 9.6, 4.8 Hz, 1H, H-5), 3.71 (dd, J = 9.6, 3.2 Hz, 1H, H-3), 3.74 (dd, J = 10.4, 3.6 Hz, 1H, H-1' a), 3.77 (dd, J

= 10.4, 3.6 Hz, 1H, H-1' b), 3.82 (dd, J = 11.6, 3.6 Hz, 1H, H-4' a), 3.89 (dd, J = 10.4, 10.4 Hz, 1H, H-6a), 3.94 (dd, J = 11.6, 3.6 Hz, 1H, H-4' b), 3.97 (ddd, J = 10.0, 3.6, 3.6 Hz, 1H, H-2'), 3.99 (dd, J = 9.6, 9.6 Hz, 1H, H-4), 4.02 (ddd, J = 10.0, 3.6, 3.6 Hz, 1H, H-3'), 4.31 (dd, J = 10.4, 4.8 Hz, 1H, H-6b), 4.63 (d, J = 12.4 Hz, 1H, OCHHPh), 4.70 (d, J = 1.2 Hz, 1H, H-1), 4.73 (d, J = 12.4 Hz, 1H, OCHHPh), 5.61 (s, 1H, OCHPh), 5.70 (dd, J = 3.2, 1.2 Hz, 1H, H-2), 7.24-7.43 (m, 8H, Ar), 7.49-7.51 (m, 2H, Ar); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: -5.43, -5.39, 14.1, 18.3, 22.6, 25.0, 25.9 (3C), 26.9, 27.0, 29.0, 31.7, 34.1, 63.3, 67.3, 68.3, 68.5, 68.9, 71.6, 75.6, 77.5, 78.0, 100.1, 101.5, 109.2, 126.1 (2C), 127.70 (2C), 127.74 (2C), 128.2 (2C), 128.3, 128.9, 137.4, 137.7, 173.0

10

【0155】

(4) 上記(3)で得た化合物198mgを、製造例1(4)と同様に処理して、化合物(4-O-t e r t -ブチルジメチルシリル-2, 3-O-イソプロピリデン-L-トレイトール-1-イル 2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド)57mgを得た。収率38%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.065 (s, 3H, SiCH₃), 0.068 (s, 3H, SiCH₃), 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 0.89 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.24-1.40 (m, 8H, CH₂), 1.38 (s, 3H, CH₃), 1.39 (s, 3H, CH₃), 1.63 (tt, J = 7.6, 7.6 Hz, 2H, CH₂CH₂CO), 2.40 (t, J = 7.6 Hz, 2H, CH₂CH₂CO), 3.35 (ddd, J = 8.0, 4.0, 4.0 Hz, 1H, H-5), 3.71 (dd, J = 10.0, 5.2 Hz, 1H, H-1' a), 3.74 (dd, J = 9.6, 3.2 Hz, 1H, H-3), 3.75 (dd, J = 10.0, 4.4 Hz, 1H, H-1' b), 3.82 (dd, J = 11.6, 3.6 Hz, 1H, H-4' a), 3.89 (dd, J = 10.4, 10.4 Hz, 1H, H-6a), 3.94 (dd, J = 11.6, 3.6 Hz, 1H, H-4' b), 3.97 (ddd, J = 10.0, 3.6, 3.6 Hz, 1H, H-2'), 3.99 (dd, J = 9.6, 9.6 Hz, 1H, H-4), 4.02 (dd, J = 10.0, 3.6, 3.6 Hz, 1H, H-3'), 4.31 (dd, J = 10.4, 4.8 Hz, 1H, H-6b), 4.63 (d, J = 12.4 Hz, 1H, OCHHPh), 4.70 (d, J = 1.2 Hz, 1H, H-1), 4.73 (d, J = 12.4 Hz, 1H, OCHHPh), 5.61 (s, 1H, OCHPh), 5.70 (dd, J = 3.2, 1.2 Hz, 1H, H-2), 7.24-7.43 (m, 8H, Ar), 7.49-7.51 (m, 2H, Ar); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: -5.43, -5.39, 14.1, 18.3, 22.6, 25.0, 25.9 (3C), 26.9, 27.0, 29.0, 31.7, 34.1, 63.3, 67.3, 68.3, 68.5, 68.9, 71.6, 75.6, 77.5, 78.0, 100.1, 101.5, 109.2, 126.1 (2C), 127.70 (2C), 127.74 (2C), 128.2 (2C), 128.3, 128.9, 137.4, 137.7, 173.0

20

30

【0156】

(5) 上記(4)で得た化合物44mgを、製造例1(5)と同様に処理して、化合物(4-O-t e r t -ブチルジメチルシリル-2, 3-O-イソプロピリデン-L-トレイトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド)64mgを得た。収率85%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.049 (s, 3H, SiCH₃), 0.056 (s, 3H, SiCH₃), 0.85-0.92 (m, 12H, CH₃), 0.88 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.22-1.41 (m, 20H, CH₂), 1.38 (s, 3H, CH₃), 1.39 (s, 3H, CH₃), 1.50-1.66 (m, 8H, CH₂CH₂CO), 2.17-2.43 (m, 8H, CH₂CH₂CO), 3.66 (ddd, J = 10.0, 5.6, 2.4 Hz, 1H, H-5), 3.71 (dd, J = 10.8, 4.8 Hz, 1H, H-1' a), 3.74 (dd, J = 10.8, 4.0 Hz, 1H, H-1' b), 3.81 (dd, J = 11.2, 3.2 Hz, 1H, H-4' a), 3.95 (dd, J = 11.2, 3.6 Hz, 1H, H-4' b), 3.96 (ddd, J = 8.0, 4.8, 4.0 Hz, 1H, H-2'), 4.02 (ddd, J = 8.0, 3.6, 3.2 Hz, 1H, H-3'), 4.16 (dd, J = 12.4, 2.4 Hz, 1H, H-6a), 4.24 (dd, J = 12.4, 5.6 Hz, 1H, H-6b), 4.78 (d, J = X.X Hz, 1H, H-1), 5.05 (dd, J = 10.0, 3.2 Hz, 1H, H-3), 5.27 (dd, J = 10.0, 10.0 Hz, 1H, H-4), 5.53 (dd, J = 3.2, X.X Hz, 1H, H-2); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: -5.44, -5.39, 13.8, 13.9, 14.0, 18.3, 22.2, 22.6, 24.3, 24.5, 25.0, 25.9 (3C), 26.8, 27.0, 28.97, 29.03, 31.2, 31.3, 31.7, 33.9, 34.0, 34.1, 62.5, 63.2, 65.8, 68.7, 71.0, 72.6, 77.1, 77.2, 99.2, 109.2, 172.3, 172.6, 172.8, 173.4

40

50

【0157】

(6) 上記(5)で得た化合物57mgを用い、製造例1(6)の90%トリフルオロ酢酸水溶液に代えて、80%酢酸水溶液を用いる以外は、製造例3(6)と同様に処理して、L-トレイトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド 25mgを得た。収率53%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹H NMR (700 MHz, CDCl₃) δ: 0.87-0.95 (m, 12H, CH₃), 1.23-1.42 (m, 20H, CH₂), 1.51-1.59 (m, 4H, CH₂), 1.62-1.70 (m, 4H, CH₂), 2.16-2.48 (m, 8H, COCH₂), 3.57 (dd, J = 12.6, 8.6 Hz, 1H, H-4' a), 3.619 (ddd, J = 8.2, 4.6, 3.0 Hz, 1H, H-3'), 3.623 (dd, J = 12.6, 4.6 Hz, 1H, H-4' b), 3.72 (dd, J = 10.0, 5.8 Hz, 1H, H-1' a), 3.76 (ddd, J = 6.4, 5.8, 3.0 Hz, 1H, H-2'), 3.83 (ddd, J = 10.2, 4.4, 2.2 Hz, 1H, H-5), 3.86 (dd, J = 10.0, 6.4 Hz, 1H, H-1' b), 4.15 (dd, J = 12.3, 4.4 Hz, 1H, H-6a), 4.27 (dd, J = 12.3, 4.4 Hz, 1H, H-6b), 4.89 (d, J = 0.8 Hz, 1H, H-1), 5.16 (dd, J = 10.2, 3.2 Hz, 1H, H-3), 5.29 (dd, J = 10.2, 10.2 Hz, 1H, H-4), 5.47 (dd, J = 3.2, 0.8 Hz, 1H, H-2); ¹³C NMR (175 MHz, CDCl₃) δ: 14.2 (2C), 14.3, 14.5, 23.36, 23.38, 23.41, 23.8, 25.5, 25.60, 25.62, 26.3, 30.2, 30.3, 32.4 (2C), 32.5, 33.0, 34.86, 34.92, 35.0, 35.2, 63.1, 64.3, 66.8, 70.4, 71.0, 72.1, 72.6, 72.9, 73.5, 100.0, 173.8, 173.9, 174.6, 175.0

10

【0158】

製造例9

20

(1) 参考例1のマンノシルスルフォキシド化合物1. 15gおよびアルコール体(2, 3-O-イソプロピリデン-D-グリセロール) 0. 31gとを用い、製造例1(1)と同様に処理して、化合物(2, 3-O-イソプロピリデン-D-グリセロール-1-イル 3-O-ベンジル-4, 6-O-ベンジリデン-2-O-p-メトキシベンジル-β-D-マンノピラノサイド) 0. 62gを得た。収率53%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 1.37 (3H, s), 1.40 (3H, s), 3.32 (1H, ddd, J = 9.6, 7.3, 4.9), 3.56 (1H, dd, J = 9.6, 3.2), 3.59 (1H, dd, J = 10.5, 5.9), 3.80 (3H, s), 3.89 (1H, dd, J = 8.3, 6.1), 3.93 (1H, dd, J = 10.3, 7.3), 3.93 (1H, dd, J = 3.2, 0.8), 3.96 (1H, dd, J = 10.5, 3.7), 4.04 (1H, dd, J = 8.3, 6.4), 4.19 (1H, dd, J = 9.6, 9.6), 4.29 (1H, dddd, J = 6.4, 6.1, 5.9, 3.7), 4.29 (1H, dd, J = 10.3, 4.9), 4.51 (1H, d, J = 0.8), 4.57 (1H, d, J = 12.4), 4.68 (1H, d, J = 12.4), 4.78 (1H, d, J = 11.9), 4.89 (1H, d, J = 11.9), 5.61 (1H, s), 6.85 (2H, d, J = 8.6), 7.25-7.31 (5H, m), 7.34-7.39 (3H, m), 7.38 (2H, d, J = 8.6), 7.48-7.51 (2H, m). ¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 25.3, 26.8, 55.3, 66.4, 67.6, 68.5, 69.5, 72.4, 74.3 (2C), 75.1, 77.8, 78.6, 101.4, 102.6, 109.2, 113.5 (2C), 126.0 (2C), 127.50, 127.55 (2C), 128.2 (2C), 128.3 (2C), 128.8, 130.3, 130.4 (2C), 137.5, 138.3, 159.2

30

【0159】

(2) 上記(1)で得た化合物0. 61gを、製造例1(2)と同様に処理して、化合物(2, 3-O-イソプロピリデン-D-グリセロール-1-イル 3-O-ベンジル-4, 6-O-ベンジリデン-β-D-マンノピラノサイド) 0. 45gを得た。収率93%

40

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 1.35 (3H, s), 1.40 (3H, s), 3.35 (1H, ddd, J = 9.6, 9.6, 4.8), 3.64 (1H, dd, J = 9.6, 3.2), 3.64 (1H, dd, J = 10.6, 5.8), 3.87 (1H, dd, J = 8.4, 5.6), 3.89 (1H, dd, J = 10.4, 9.6), 3.93 (1H, dd, J = 10.6, 4.2), 4.05 (1H, dd, J = 8.4, 6.4), 4.13 (1H, dd, J = 3.2, 0.8), 4.14 (1H, dd, J = 9.6, 9.6), 4.30 (1H, dddd, J = 6.4, 5.8, 5.6, 4.2), 4.32 (1H, dd, J = 10.4, 4.8), 4.57 (1H, d, J = 0.8), 4.76 (1H, d, J = 12.4), 4.85 (1H, d, J = 12.4), 5.60 (1H, s), 7.29-7.41 (5H, m), 7.29-7.41 (3H, m), 7.48-7.51 (2H, m). ¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 25.3, 26.7,

50

66.4, 66.6, 67.0, 68.5, 69.7, 69.8, 72.45, 72.54, 74.3, 74.7, 76.6, 76.7, 78.3, 100.4, 100.8, 101.5, 109.4, 126.0, 127.8, 127.9, 128.2, 128.4, 128.4, 137.4, 137.8.)

【0160】

(3) 上記(1)で得た化合物0.44gを、製造例1(3)と同様に処理して、化合物(2, 3-3-O-イソプロピリデン-D-グリセロール-1-イル 3-O-ベンジル-4, 6-O-ベンジリデン-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド)0.47gを得た。収率83%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 0.87 (3H, t, J = 7.2), 1.20-1.34 (8H, m), 1.35 (3H, s), 1.40 (3H, s), 1.60-1.70 (2H, m), 2.45 (2H, t, J = 7.6), 3.38 (1H, ddd, J = 9.8, 4.8, 4.0), 3.63 (1H, dd, J = 9.8, 5.8), 3.71 (1H, dd, J = 10.0, 3.6), 3.83 (1H, dd, J = 8.4, 6.4), 3.89 (1H, dd, J = 10.4, 4.0), 3.90 (1H, dd, J = 10.0, 5.2), 3.99 (1H, dd, J = 9.8, 9.8), 4.00 (1H, dd, J = 8.4, 6.4), 4.22 (1H, dddd, J = 6.4, 6.4, 5.2, 3.6), 4.32 (1H, dd, J = 10.4, 4.8), 4.63 (1H, d, J = 12.0), 4.65 (1H, d, J = 0.8), 4.73 (1H, d, J = 12.0), 5.61 (1H, s), 5.67 (1H, dd, J = 3.2, 0.8), 7.27-7.42 (5H, m), 7.27-7.42 (3H, m), 7.48-7.52 (2H, m). ¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 14.0, 22.6, 25.0, 25.5, 26.6, 28.9, 31.7, 34.1, 66.3, 67.3, 68.3, 68.4, 69.5, 71.6, 74.3, 75.5, 77.9, 99.6, 100.0, 101.5, 109.3, 126.0 (2C), 127.7 (2C), 128.2 (2C), 128.3 (2C), 128.9, 137.3, 137.7, 173.2.

【0161】

(4) 上記(3)で得た化合物0.45gを、製造例1(4)と同様に処理して、化合物(2, 3-3-O-イソプロピリデン-D-グリセロール-1-イル 2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド)0.13gを得た。収率40%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 0.88 (3H, t, J = 6.8), 1.25-1.32 (8H, m), 1.35 (3H, s), 1.40 (3H, s), 1.59-1.66 (2H, m), 2.41 (2H, t, J = 7.6), 3.32 (1H, ddd, J = 10.8, 6.4, 4.4), 3.63 (1H, dd, J = 10.8, 5.2), 3.78 (1H, dd, J = 8.6, 6.4), 3.85 (1H, dd, J = 12.0, 5.6), 3.86 (1H, dd, J = 10.8, 4.4), 3.88 (1H, dd, J = 10.8, 10.8), 3.89 (1H, dd, J = 10.8, 6.4), 3.91 (1H, dd, J = 12.0, 3.2), 4.01 (1H, dd, J = 8.6, 6.4), 4.23 (1H, dddd, J = 6.4, 6.4, 5.6, 3.2), 4.67 (1H, d, J = 0.8), 5.39 (1H, dd, J = 5.2, 0.8). ¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 14.0, 22.6, 24.9, 25.4, 26.6, 28.9, 29.0, 31.7, 34.1, 62.3, 66.3, 68.1, 69.8, 70.8, 72.7, 74.5, 75.8, 99.3, 109.5, 174.1.

【0162】

(5) 上記(4)で得た化合物0.113gを、製造例1(5)と同様に処理して、化合物(2, 3-3-O-イソプロピリデン-D-グリセロール-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド)0.158gを得た。収率82%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 0.86-0.92 (12H, m), 1.20-1.35 (20H, m), 1.35 (3H, s), 1.39 (3H, s), 1.50-1.68 (8H, m), 2.17-2.44 (8H, m), 3.63 (1H, dd, J = 10.6, 6.2), 3.66 (1H, ddd, J = 10.0, 5.4, 2.4), 3.81 (1H, dd, J = 8.4, 6.4), 3.89 (1H, dd, J = 10.6, 3.8), 3.99 (1H, dd, J = 8.4, 6.0), 4.17 (1H, dd, J = 12.0, 2.4), 4.22 (1H, dddd, J = 6.4, 6.2, 6.0, 3.8), 4.24 (1H, dd, J = 12.0, 5.4), 4.72 (1H, d, J = 0.8), 5.05 (1H, dd, J = 10.0, 3.2), 5.26 (1H, dd, J = 10.0, 10.0), 5.50 (1H, dd, J = 3.2, 0.8). ¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 13.8 (2C), 13.9, 14.0, 22.2 (2C), 22.3, 22.6, 24.3, 24.5 (2C), 25.0, 25.5, 26.6, 28.9, 29.0, 31.1, 31.3, 31.7, 33.9, 34.0 (2C), 34.1, 62.4, 65.8, 66.3, 68.3, 69.5, 70.9, 72.6, 74.2, 99.1, 109.3, 172.2, 172.6, 172.9, 173.4.

【0163】

(6) 上記(5)で得た化合物0.15gを用い、製造例1(6)と同様に処理して、D-グリセロール-1-イル 3, 4, 6-トリ- α -ヘキサノイル-2- α -オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド0.10gを得た。収率53%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

: $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ : 0.900 (6H, t, $J = 7.4$), 0.91 (3H, t, $J = 7.0$), 0.92 (3H, t, $J = 7.0$), 1.23-1.46 (20H, m), 1.52-1.61 (4H, m), 1.62-1.71 (4H, m), 2.19 (1H, dt, $J = 15.6, 7.6$), 2.21 (1H, dt, $J = 15.6, 7.7$), 2.27 (1H, dt, $J = 15.8, 7.4$), 2.31 (1H, dt, $J = 15.8, 7.4$), 2.34 (1H, dt, $J = 15.8, 7.4$), 2.37 (1H, dt, $J = 15.8, 7.6$), 2.37 (1H, dt, $J = 15.8, 7.6$), 2.39 (1H, dt, $J = 15.4, 7.2$), 2.45 (1H, dt, $J = 15.4, 7.2$), 3.50 (1H, dd, $J = 11.4, 5.8$), 3.55 (1H, dd, $J = 11.4, 4.9$), 3.65 (1H, dd, $J = 10.2, 5.3$), 3.74 (1H, dddd, $J = 5.8, 5.4, 5.3, 4.9$), 3.81 (1H, dd, $J = 10.2, 5.4$), 3.82 (1H, ddd, $J = 10.0, 4.4, 2.2$), 4.15 (1H, dd, $J = 12.4, 2.2$), 4.27 (1H, dd, $J = 12.4, 4.4$), 4.89 (1H, d, $J = 0.8$), 5.16 (1H, dd, $J = 10.0, 3.3$), 5.28 (1H, dd, $J = 10.0, 10.0$), 5.47 (1H, dd, $J = 3.3, 0.8$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD) δ : 14.2 (2C), 14.3, 14.5, 23.35, 23.37, 23.4, 23.8, 25.5, 25.60, 25.62, 26.3, 30.16, 30.25, 30.7, 32.3, 32.4, 32.9, 34.85, 34.93, 34.86, 34.93, 35.0, 35.2, 63.1, 64.3, 66.9, 70.4, 71.8, 72.0, 72.6, 73.4, 100.1, 173.8, 173.9, 174.6, 175.0.

10

【0164】

20

製造例10

(1) 参考例1のマンノシルスルフォキシド化合物1.76gおよび(R)-(-)-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキサラン-4-メタノール0.48gとを用い、製造例1(1)と同様に処理して、化合物(2, 3- α -イソプロピリデン-L-グリセロリル 3- α -ベンジル-4, 6- α -ベンジリデン-2- α -p-メトキシベンジル- β -D-マンノピラノサイド)(1, 2- α -イソプロピリデン-D-グリセロール-3-イル 3- α -ベンジル-4, 6- α -ベンジリデン-2- α -p-メトキシベンジル- β -D-マンノピラノサイド)0.69gを得た。収率40%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.38 (3H, s), 1.42 (3H, s), 3.32 (1H, ddd, $J = 10.2, 9.6, 4.8$), 3.57 (1H, dd, $J = 9.6, 3.2$), 3.59 (1H, dd, $J = 10.1, 6.3$), 3.75 (1H, dd, $J = 8.4, 6.3$), 3.80 (3H, s), 3.88 (1H, dd, $J = 10.1, 5.7$), 3.93 (1H, dd, $J = 10.2, 10.2$), 3.96 (1H, dd, $J = 3.2, 0.8$), 4.09 (1H, dd, $J = 8.4, 6.3$), 4.19 (1H, dd, $J = 9.6, 9.6$), 4.29 (1H, dddd, $J = 6.3, 6.3, 6.3, 5.7$), 4.30 (1H, dd, $J = 10.2, 4.8$), 4.52 (1H, d, $J = 0.8$), 4.58 (1H, d, $J = 12.5$), 4.68 (1H, d, $J = 12.5$), 4.81 (1H, d, $J = 11.9$), 4.88 (1H, d, $J = 11.9$), 5.61 (1H, s), 6.85 (2H, d, $J = 8.6$), 7.26-7.31 (5H, m), 7.34-7.39 (3H, m), 7.38 (2H, d, $J = 8.6$), 7.48-7.51 (2H, m). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 25.4, 26.8, 55.3, 67.0, 67.7, 68.5, 70.9, 72.4, 74.3, 74.7, 75.1, 77.8, 78.6, 101.4, 102.2, 109.6, 113.5 (2C), 126.0 (2C), 127.52 (2C), 127.55, 128.2 (2C), 128.3 (2C), 128.8, 130.2 (2C), 130.5, 137.5, 138.3, 159.2.

30

40

【0165】

(2) 上記(1)で得た化合物0.12gを、製造例1(2)と同様に処理して、化合物(2, 3- α -イソプロピリデン-L-グリセロリル 3- α -ベンジル-4, 6- α -ベンジリデン- β -D-マンノピラノサイド)(1, 2- α -イソプロピリデン-D-グリセロール-3-イル 3- α -ベンジル-4, 6- α -ベンジリデン- β -D-マンノピラノサイド)を得た。

【0166】

(3) 上記(2)で得た化合物を、製造例1(3)と同様に処理して、化合物(2, 3- α -イソプロピリデン-L-グリセロリル 3- α -ベンジル-4, 6- α -ベンジリデン-2- α -オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド)(1, 2- α -イソプロピ

50

リデン-D-グリセロール-3-イル 3-O-ベンジル-4, 6-O-ベンジリデン-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド) 0.11 gを得た。収率91% (前2工程の通算収率)

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 0.87 (3H, t, J = 7.2), 1.25-1.34 (8H, m), 1.35 (3H, s), 1.40 (3H, s), 1.60-1.70 (2H, m), 2.45 (2H, t, J = 7.4), 3.38 (1H, ddd, J = 9.6, 6.0, 4.8), 3.67 (1H, dd, J = 10.4, 6.0), 3.71 (1H, dd, J = 8.4, 6.0), 3.72 (1H, dd, J = 9.6, 3.6), 3.78 (1H, dd, J = 10.8, 6.0), 3.90 (1H, dd, J = 10.8, 6.0), 3.99 (1H, dd, J = 9.6, 9.6), 4.03 (1H, dd, J = 8.4, 6.0), 4.25 (1H, dddd, J = 6.0, 6.0, 6.0, 6.0), 4.33 (1H, dd, J = 10.4, 4.8), 4.63 (1H, d, J = 12.4), 4.70 (1H, d, J = 1.2), 4.74 (1H, d, J = 12.4), 5.61 (1H, s), 5.67 (1H, dd, J = 3.6, 1.2), 7.28-7.42 (5H, m), 7.28-7.42 (3H, m), 7.49-7.51 (2H, m). ¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 14.1, 22.6, 25.0, 26.8, 28.93, 28.98, 31.7, 34.1, 66.8, 67.3, 68.3, 68.5, 70.5, 71.6, 74.5, 75.6, 77.9, 99.6, 101.5, 109.6, 126.0 (2C), 127.7 (3C), 128.2 (2C), 128.3 (2C), 129.0, 137.3, 137.7, 173.2.

【0167】

(4) 上記(3)で得た化合物0.12 gを、製造例1(4)と同様に処理して、化合物(2, 3-O-イソプロピリデン-L-グリセロリル 2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド) (1, 2-O-イソプロピリデン-D-グリセロール-3-イル 2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド) 0.056 gを得た。収率74%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 0.88 (3H, t, J = 7.2), 1.25-1.33 (8H, m), 1.35 (3H, s), 1.40 (3H, s), 1.59-1.67 (2H, m), 2.41 (2H, t, J = 7.2), 3.34 (1H, ddd, J = 9.0, 4.8, 3.2), 3.64 (1H, dd, J = 10.2, 6.0), 3.74 (1H, dd, J = 9.0, 9.0), 3.73 (1H, dd, J = 8.0, 6.0), 3.74 (1H, dd, J = 9.0, 3.0), 3.81 (1H, dd, J = 10.2, 6.0), 3.86 (1H, dd, J = 12.0, 4.8), 3.94 (1H, dd, J = 12.0, 3.2), 4.02 (1H, dd, J = 8.0, 6.0), 4.25 (1H, dddd, J = 6.0, 6.0, 6.0, 6.0), 4.71 (1H, d, J = 0.8), 5.39 (1H, dd, J = 3.0, 0.8). ¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 14.0, 22.6, 24.9, 25.4, 26.7, 28.9, 29.0, 31.7, 34.2, 62.4, 66.6, 68.4, 70.2, 70.9, 72.9, 74.5, 75.7, 98.9, 109.6, 174.2.

【0168】

(5) 上記(4)で得た化合物0.046 gを、製造例1(5)と同様に処理して、化合物(2, 3-O-イソプロピリデン-L-グリセロリル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド) (1, 2-O-イソプロピリデン-D-グリセロール-3-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド) 0.077 gを得た。

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 0.86-0.92 (12H, m), 1.24-1.34 (20H, m), 1.35 (3H, s), 1.40 (3H, s), 1.50-1.68 (8H, m), 2.19-2.44 (8H, m), 3.66 (1H, dd, J = 10.4, 6.0), 3.67 (1H, ddd, J = 10.0, 2.4, 2.4), 3.69 (1H, dd, J = 8.6, 6.2), 3.78 (1H, dd, J = 10.4, 5.6), 4.02 (1H, dd, J = 8.6, 6.2), 4.17 (1H, dd, J = 12.2, 2.4), 4.23 (1H, dd, J = 12.2, 2.4), 4.24 (1H, dddd, J = 6.2, 6.2, 6.0, 5.6), 4.77 (1H, d, J = 1.0), 5.06 (1H, dd, J = 10.0, 3.2), 5.26 (1H, dd, J = 10.0, 10.0), 5.50 (1H, dd, J = 3.2, 1.0). ¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 13.8, 13.9, 14.0, 22.2 (2C), 22.3, 22.6, 24.3, 24.4, 24.5, 25.0, 25.3, 26.8, 28.9, 29.0, 31.1, 31.2, 31.7, 33.9, 34.0 (2C), 34.1, 62.4, 65.8, 66.7, 68.4, 70.4, 70.9, 72.6, 74.6, 98.5, 109.6, 172.2, 172.6, 173.0, 173.4)

【0169】

(6) 上記(5)で得た化合物0.03 gを用い、製造例1(6)と同様に処理して、化合物(L-グリセロリル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイ

ル-β-D-マンノピラノサイド) (D-グリセロール-3-イル 3, 4, 6-トリ-
O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド) 0.020 g
を得た。収率72%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹H-NMR (CD₃OD) δ: 0.900 (3H, t, J = 7.4), 0.902 (3H, t, J = 7.4), 0.91 (3H, t, J = 7.1), 0.93 (3H, t, J = 7.2), 1.24-1.44 (20H, m), 1.52-1.60 (4H, m), 1.63-1.76 (4H, m), 2.19 (1H, dt, J = 14.8, 7.6), 2.21 (1H, dt, J = 14.8, 7.4), 2.27 (1H, dt, J = 14.9, 7.4), 2.32 (1H, dt, J = 14.9, 7.4), 2.34 (1H, dt, J = 15.8, 7.4), 2.37 (1H, dt, J = 15.8, 7.4), 2.40 (1H, dt, J = 15.4, 7.2), 2.46 (1H, dt, J = 15.4, 7.2), 3.48 (1H, dd, J = 11.4, 5.8), 3.53 (1H, dd, J = 11.4, 5.4), 3.57 (1H, dd, J = 10.4, 6.6), 3.75 (1H, dddd, J = 6.6, 5.8, 5.4, 4.4), 3.83 (1H, ddd, J = 10.0, 4.4, 2.2), 3.88 (1H, dd, J = 10.4, 4.4), 4.15 (1H, dd, J = 12.4, 2.2), 4.27 (1H, dd, J = 12.4, 4.4), 4.90 (1H, d, J = 1.0), 5.16 (1H, dd, J = 10.0, 3.5), 5.29 (1H, dd, J = 10.0, 10.0), 5.48 (1H, dd, J = 3.5, 1.0). ¹³C-NMR (CD₃OD) δ: 14.2(2C), 14.3, 14.5, 23.36, 23.38, 23.4, 23.8, 25.5, 25.60, 25.62, 26.4, 30.2, 30.3, 32.3, 32.35, 32.44, 33.0, 34.86, 34.92, 32.96, 35.2, 63.1, 64.3, 66.9, 70.4, 72.2, 72.6, 72.7, 73.5, 100.3, 173.8, 173.9, 174.7, 175.0.

【0170】

製造例11

(1) 参考例1のマンノシルスルフォキシド化合物500mgおよび1-tert-ブチルジメチルシリルエタングリコリル 3-O-ベンジル-4, 6-O-ベンジリデン-2-O-p-メトキシベンジル-β-D-マンノピラノサイド) 397mgを得た。収率73%

【0171】

(2) 上記(1)で得た化合物368mgを、製造例1(2)と同様に処理して、化合物(2-O-tert-ブチルジメチルシリルエチングリコリル 3-O-ベンジル-4, 6-O-ベンジリデン-β-D-マンノピラノサイド) 216mgを得た。収率72%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.05 (s, 3H, SiCH₃), 0.06 (s, 3H, SiCH₃), 0.88 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.34 (ddd, J = 9.6, 9.6, 4.8 Hz, 1H, OCH), 3.63 (dd, J = 9.6, 3.2 Hz, 1H, OCH), 3.68-3.94 (m, 5H, 5 × OCH), 4.14 (dd, J = 3.2, 0.8 Hz, 1H, OCH), 4.15 (dd, J = 9.6, 9.6 Hz, 1H, OCH), 4.33 (dd, J = 10.4, 4.8 Hz, 1H, OCH), 4.63 (d, J = 0.8 Hz, 1H, OCH), 4.78 (d, J = 12.0 Hz, 1H, OCHPh), 4.87 (d, J = 12.0 Hz, 1H, OCHPh), 5.61 (s, 1H, OCHPh), 7.27-7.41 (m, 8H, Ar), 7.50 (dd, J = 8.0, 2.0 Hz, 2H, Ar); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: -5.4, -5.3, 18.2, 25.8 (3C), 62.6, 66.9, 68.6, 70.0, 70.8, 72.5, 76.7, 78.4, 100.7, 101.5, 126.0 (2C), 127.8, 127.9 (2C), 128.2 (2C), 128.4 (2C), 128.9, 137.4, 137.9

【0172】

(3) 上記(2)で得た化合物216mgを、製造例1(3)と同様に処理して、化合物(2-O-tert-ブチルジメチルシリルエチングリコリル 3-O-ベンジル-4, 6-O-ベンジリデン-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド) 207mgを得た。収率77%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.05 (s, 3H, SiCH₃), 0.06 (s, 3H, SiCH₃), 0.87 (t, J = 7.2 Hz, 3H, CH₃), 0.88 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.25-1.33 (m, 8H, 4 × CH₂), 1.66 (tt, J = 7.6, 7.6 Hz, 2H, CH₂), 2.46 (t, J = 7.6 Hz, 2H, COCH₂), 3.38 (ddd, J = 10.0, 10.0, 4.8 Hz, 1H, OCH), 3.67 (dd, J = 10.0, 3.6 Hz, 1H, OCH), 3.69 (ddd, J = 10.0, 4.0, 4.0 Hz, 1H, OCH), 3.73 (ddd, J = 8.0, 4.0, 4.0 Hz, 1H, OCH), 3.78 (dd

d, $J = 8.0, 4.0, 4.0$ Hz, 1H, OCH), 3.86 (ddd, $J = 10.0, 4.0, 4.0$ Hz, 1H, OCH), 3.90 (dd, $J = 10.0, 10.0$ Hz, 1H, OCH), 3.99 (dd, $J = 10.0, 10.0$ Hz, 1H, OCH), 4.33 (dd, $J = 10.0, 4.8$ Hz, 1H, OCH), 4.62 (d, $J = 12.4$ Hz, 1H, OCHHP), 4.73 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H, OCH), 4.74 (d, $J = 12.4$ Hz, 1H, OCHHP), 5.61 (s, 1H, OCHPh), 5.69 (dd, $J = 3.6, 1.2$ Hz, 1H, OCH), 7.24-7.40 (m, 8H, Ar), 7.49-7.52 (m, 2H, Ar); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : -5.4, -5.3, 14.1, 18.3, 22.6, 25.0, 25.9 (3C), 28.95, 28.99, 31.7, 34.1, 62.7, 67.3, 68.47, 68.53, 71.2, 71.6, 75.8, 78.0, 100.1, 101.5, 126.1 (2C), 127.7, 127.8 (2C), 128.2 (2C), 128.3 (2C), 128.9, 137.4, 137.7, 173.1

【0173】

10

(4) 上記(3)で得た化合物216mgを、製造例1(4)と同様に処理して、化合物(2-O-tert-ブチルジメチルシリルエチレングリコリル 2-O-オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド)116mgを得た。収率78%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : -5.2, -5.1, 14.4, 19.2, 23.7, 26.0, 26.4 (3C), 30.1, 30.2, 32.9, 35.1, 62.9, 63.9, 68.9, 71.9, 72.9, 73.7, 78.6, 100.7, 175.0

【0174】

(5) 上記(4)で得た化合物103mgを、製造例1(5)と同様に処理して、化合物(2-O-tert-ブチルジメチルシリルエチレングリコリル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド)134mgを得た。収率80%

20

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.045 (s, 3H, SiCH_3), 0.049 (s, 3H, SiCH_3), 0.86-0.91 (m, 12H, $4 \times \text{CH}_3$), 0.89 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.22-1.36 (m, 20H, $10 \times \text{CH}_2$), 1.50-1.67 (m, 8H, $4 \times \text{CH}_2$), 2.15-2.45 (m, 8H, $4 \times \text{CH}_2$), 3.65 (ddd, $J = 10.0, 5.6, 2.4$ Hz, 1H, OCH), 3.63-3.68 (m, 1H, OCH), 3.70-3.81 (m, 2H, $2 \times \text{OCH}$), 3.87 (ddd, $J = 10.0, 4.0, 4.0$ Hz, 1H, OCH), 4.17 (dd, $J = 12.0, 2.4$ Hz, 1H, OCH), 4.25 (dd, $J = 12.0, 5.6$ Hz, 1H, OCH), 4.77 (s, 1H, OCH), 5.05 (dd, $J = 10.0, 3.6$ Hz, 1H, OCH), 5.26 (dd, $J = 10.0, 10.0$ Hz, 1H, OCH), 5.50 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H, OCH); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : -5.4, -5.3, 13.8 (2C), 13.9, 14.0, 18.3, 22.2 (2C), 22.3, 22.6, 24.2, 24.4, 24.5, 25.0, 25.8 (3C), 28.95, 28.99, 31.2 (2C), 31.3, 31.7, 33.9, 34.0 (2C), 34.1, 62.45, 62.53, 65.8, 68.6, 71.0, 71.1, 72.5, 99.1, 172.3, 172.6, 173.0, 173.5

30

【0175】

(6) 上記(5)で得た化合物114mgを用い、製造例1(6)と同様に処理して、エチレングリコリル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド) (2-ヒドロキシエタノール-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド) 97mgを得た。収率72%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

40

^1H NMR (700 MHz, CDCl_3) δ : 0.882 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH_3), 0.885 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H, $2 \times \text{CH}_3$), 0.90 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH_3), 1.22-1.38 (m, 20H, $10 \times \text{CH}_2$), 1.53 (dtt, $J = 10.8, 7.6, 7.6$ Hz, 1H, CH_2), 1.55 (dtt, $J = 10.8, 7.6, 7.6$ Hz, 1H, CH_2), 1.57 (tt, $J = 7.6, 7.6$ Hz, 2H, CH_2), 1.63 (tt, $J = 7.6, 7.6$ Hz, 2H, CH_2), 1.66 (tt, $J = 7.6, 7.6$ Hz, 2H, CH_2), 2.20 (dt, $J = 15.6, 7.6$ Hz, 1H, COCHH), 2.21 (dt, $J = 15.6, 7.6$ Hz, 1H, COCHH), 2.26 (dt, $J = 15.6, 7.6$ Hz, 1H, COCHH), 2.29 (dt, $J = 15.6, 7.6$ Hz, 1H, COCHH), 2.34 (dt, $J = 15.6, 7.6$ Hz, 1H, COCHH), 2.36 (dt, $J = 15.6, 7.6$ Hz, 1H, COCHH), 2.344 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, COCH $_2$), 3.69 (ddd, $J = 12.6, 5.8, 2.8$ Hz, 1H, OCH), 3.71 (ddd, $J = 10.0, 6.2, 2.8$ Hz, 1H, OCH), 3.72 (ddd, $J = 12.6, 5.8, 2.8$ Hz, 1H, OCH), 3.83 (ddd, $J = 11.2, 5.8, 2.8$ Hz, 1H,

50

OCH), 3.87 (ddd, $J = 11.2, 5.8, 2.8$ Hz, 1H, OCH), 4.19 (dd, $J = 12.3, 6.2$ Hz, 1H, OCH), 4.22 (dd, $J = 12.3, 2.8$ Hz, 1H, OCH), 4.70 (d, $J = 1.0$ Hz, 1H, OCH), 5.08 (dd, $J = 10.0, 3.2$ Hz, 1H, OCH), 5.26 (dd, $J = 10.0, 10.0$ Hz, 1H, OCH), 5.52 (dd, $J = 3.2, 1.0$ Hz, 1H, OCH); ^{13}C NMR (175 MHz, CDCl_3) δ : 13.8 (2C), 13.9, 14.0, 22.2 (2C), 22.3, 22.6, 24.3, 24.4, 24.5, 25.0, 28.9, 29.0, 31.1 (2C), 31.2, 31.7, 33.88, 33.91, 34.0, 34.1, 61.9, 62.4, 65.7, 68.6, 70.7, 72.6, 73.3, 99.4, 172.3, 172.6, 173.4, 173.4

【0176】

製造例 12

(1) マンノシルスルフォキシド化合物 (2, 3-ジ- α -ベンジル-4, 6- α -ベンジリデン-1-チオ- α -D-マンノピラノシド S-オキサイド) 1.24 g およびアルコール体 (6- α -tert-ブチルジメチルシリル-2, 3:4, 5-ジ- α -イソプロピリデン-D-マンニトール) 1.00 g とを用い、製造例 1 (1) と同様に処理して、化合物 (6- α -tert-ブチルジメチルシリル-2, 3:4, 5-ジ- α -イソプロピリデン-D-マンニトール-1-イル 2, 3-ジ- α -ベンジル-4, 6- α -ベンジリデン- β -D-マンノピラノシド) 974 mg を得た。収率 71%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^1H NMR (700 MHz, CDCl_3) δ : 0.05 (3H, s), 0.07 (3H, s), 0.88 (9H, s), 1.33 (3H, s), 1.37 (3H, s), 1.46 (3H, s), 1.47 (3H, s), 3.51 (1H, dd, $J = 10.3, 5.2$), 3.57 (1H, dd, $J = 10.3, 4.0$), 3.71 (1H, dd, $J = 10.3, 6.0$), 3.73 (1H, dd, $J = 10.3, 8.6$), 3.82 (1H, dd, $J = 3.2, 1.5$), 3.87 (1H, ddd, $J = 10.0, 10.0, 5.4$), 3.88 (1H, dd, $J = 10.4, 10.0$), 3.97 (1H, dd, $J = 10.0, 3.2$), 4.07 (1H, ddd, $J = 8.6, 5.7, 4.0$), 4.22 (1H, dd, $J = 7.5, 5.7$), 4.25 (1H, dd, $J = 10.0, 10.0$), 4.26 (1H, dd, $J = 10.4, 5.4$), 4.33 (1H, ddd, $J = 6.3, 6.0, 5.2$), 4.39 (1H, dd, $J = 7.5, 6.3$), 4.63 (1H, d, $J = 12.3$), 4.72 (1H, d, $J = 12.0$), 4.80 (1H, d, $J = 12.0$), 4.82 (1H, d, $J = 1.5$), 4.84 (1H, d, $J = 12.3$), 5.64 (1H, s), 7.25-7.39 (13H, m), 7.49 (2H, dd, $J = 7.8, 2.0$); ^{13}C NMR (175 MHz, CDCl_3) δ : -5.5, -5.4, 18.3, 25.4, 25.5, 25.9 (3C), 27.6, 27.8, 62.0, 64.3, 66.9, 68.8, 73.3, 73.6, 75.1, 75.2, 75.5, 76.3, 76.6, 77.0, 79.1, 99.7, 101.5, 108.6, 108.8, 126.1 (2C), 127.35 (2C), 127.44, 127.8, 128.0 (2C), 128.1 (2C), 128.3 (2C), 128.4 (2C), 128.8, 137.6, 138.0, 138.7

【0177】

(2) 上記 (1) で得た化合物 636 mg を、製造例 1 (4) と同様に処理して、化合物 (6- α -tert-ブチルジメチルシリル-2, 3:4, 5-ジ- α -イソプロピリデン-D-マンニトール-1-イル β -D-マンノピラノシド) 273 mg を得た。収率 69%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : -0.004 (3H, s), -0.000 (3H, s), 0.82 (9H, s), 1.24 (3H, s), 1.25 (3H, s), 1.34 (3H, s), 1.35 (3H, s), 3.11 (1H, ddd, $J = 9.6, 6.0, 2.4$), 3.34 (1H, dd, $J = 9.6, 3.2$), 3.45 (1H, dd, $J = 10.4, 6.0$), 3.54 (1H, dd, $J = 10.4, 6.0$), 3.61 (1H, dd, $J = 12.0, 6.0$), 3.62 (1H, dd, $J = 10.8, 4.4$), 3.74 (1H, dd, $J = 10.8, 5.6$), 3.76 (1H, d, $J = 3.2$), 3.78 (1H, dd, $J = 12.0, 2.4$), 3.95 (1H, dd, $J = 10.4, 6.0$), 4.23-4.28 (2H, m), 4.31 (1H, ddd, $J = 6.0, 6.0, 5.6$), 4.36 (1H, dd, $J = 5.6, 5.6$), 4.46 (1H, s); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : -5.3, -5.2, 19.2, 25.5, 25.9, 26.4 (3C), 27.7, 27.9, 62.9, 63.9, 68.5, 69.3, 72.3, 75.2, 76.2, 76.4, 77.2, 78.4, 78.7, 101.9, 109.5, 109.7;

【0178】

(3) 上記 (2) で得た化合物 167 mg を、製造例 1 (5) と同様に処理して、化合物 (6- α -tert-ブチルジメチルシリル-2, 3:4, 5-ジ- α -イソプロピリデン-D-マンニトール-1-イル 2, 3, 4, 6-テトラ- α -ヘキサノイル- β -D

ーマンノピラノサイド) 226 mg を得た。収率 95 %

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.06 (3H, s), 0.07 (3H, s), 0.88 (6H, t, $J = 7.2$), 0.89 (9H, s), 0.90 (3H, t, $J = 8.0$), 0.91 (3H, t, $J = 8.0$), 1.24-1.37 (16H, m), 1.35 (3H, s), 1.37 (3H, s), 1.45 (3H, s), 1.47 (3H, s), 1.50-1.68 (8H, m), 2.19 (1H, dt, $J = 7.6, 4.4$), 2.20 (1H, dt, $J = 7.6, 4.4$), 2.26 (2H, td, $J = 7.6, 5.6$), 2.32 (2H, td, $J = 7.6, 2.0$), 2.39 (1H, dt, $J = 16.0, 8.0$), 2.45 (1H, dt, $J = 16.0, 8.0$), 3.54 (1H, dd, $J = 10.4, 4.0$), 3.58 (1H, dd, $J = 10.4, 5.6$), 3.65 (1H, dd, $J = 9.6, 5.6, 2.4$), 3.72 (1H, dd, $J = 10.4, 8.0$), 4.13 (1H, ddd, $J = 8.0, 7.6, 4.0$), 4.17 (1H, dd, $J = 12.4, 2.4$), 4.23 (1H, dd, $J = 12.4, 5.6$), 4.26 (1H, dd, $J = 7.6, 5.6$), 4.36 (1H, dt, $J = 5.6, 5.6$), 4.41 (1H, dd, $J = 7.6, 5.6$), 4.77 (1H, s), 5.05 (1H, dd, $J = 10.0, 3.2$), 5.25 (1H, dd, $J = 10.0, 9.6$), 5.49 (1H, d, $J = 3.2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : -5.62, -5.47, 13.8, 13.9 (2C), 18.3, 22.2 (3C), 22.27, 22.32, 24.2, 24.4, 24.5, 24.6, 25.3, 25.5, 25.9 (4C), 27.6, 28.0, 31.2 (4C), 31.3, 33.9, 33.95, 33.98, 34.0, 62.2, 62.4, 65.7, 68.2, 68.5, 71.0, 72.6, 75.0, 75.2, 75.7, 76.8, 98.4, 108.4, 108.8, 172.2, 172.6, 172.8, 173.4

【0179】

(4) 上記(3)で得た化合物 931 mg を、製造例 1(6)と同様に処理して、D-マンニトール-1-イル 2, 3, 4, 6-テトラ- O -ヘキサノイル- β -D-マンノピラノサイド 142 mg を得た。収率 72 %

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CD_3OD) δ : 0.89 (6H, t, $J = 7.2$), 0.92 (3H, t, $J = 7.2$), 0.93 (3H, t, $J = 7.2$) 1.23-1.41 (16H, m), 1.54 (1H, tt, $J = 7.4, 7.4$), 1.54 (1H, tt, $J = 7.4, 7.4$), 1.57 (2H, tt, $J = 7.4, 7.4$), 1.64 (2H, tt, $J = 7.4, 7.4$), 1.68 (2H, tt, $J = 7.4, 7.4$), 2.20 (1H, t, $J = 7.4$), 2.27 (1H, dt, $J = 15.8, 7.4$), 2.31 (1H, dt, $J = 15.8, 7.4$), 2.34 (1H, dt, $J = 14.8, 7.4$), 2.37 (1H, dt, $J = 14.8, 7.4$), 2.40 (1H, dt, $J = 15.0, 7.4$), 2.47 (1H, dt, $J = 15.0, 7.4$), 3.61 (1H, dd, $J = 11.0, 5.6$), 3.66 (1H, ddd, $J = 8.4, 5.6, 3.6$), 3.69 (1H, dd, $J = 10.8, 6.6$), 3.72 (1H, dd, $J = 8.4, 1.0$), 3.75 (1H, dd, $J = 8.4, 1.0$), 3.78 (1H, ddd, $J = 8.4, 6.6, 2.6$), 3.79 (1H, dd, $J = 11.0, 3.6$), 3.83 (1H, ddd, $J = 10.0, 4.2, 2.2$), 4.13 (1H, dd, $J = 10.8, 2.6$), 4.15 (1H, dd, $J = 12.2, 2.2$), 4.28 (1H, dd, $J = 12.2, 4.2$), 4.92 (1H, d, $J = 1.0$), 5.16 (1H, dd, $J = 10.0, 3.2$), 5.29 (1H, dd, $J = 10.0, 10.0$), 5.51 (1H, dd, $J = 3.2, 1.0$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD) δ : 14.2 (2C), 14.3 (2C), 23.4 (3C), 23.5, 25.4, 25.6 (2C), 26.0, 32.3 (3C), 32.4, 34.9 (2C), 35.0, 35.1, 63.1, 65.2 (2C), 66.9, 70.5, 71.1, 71.2, 71.7, 72.7, 73.0, 73.5, 73.7, 173.8, 173.9, 174.8, 175.0)

【0180】

また、この製造例 1(3)において用いた無水ヘキサノ酸に代えて、塩化オクタノイル、塩化プロピオニルおよび塩化パルミトイルを、それぞれ用いる他は、上記と同様に実施することにより、化合物 A (D-マンニトール 2, 3, 4, 6-テトラ- O -オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド) (D-マンニトール-1-イル 2, 3, 4, 6-テトラ- O -オクタノイル- β -D-マンノピラノシド)、化合物 B (D-マンニトール 2, 3, 4, 6-テトラ- O -プロピオニル- β -D-マンノピラノサイド) (D-マンニトール-1-イル 2, 3, 4, 6-テトラ- O -プロピオニル- β -D-マンノピラノシド)、化合物 C (D-マンニトール 2, 3, 4, 6-テトラ- O -パルミトイル- β -D-マンノピラノサイド) (D-マンニトール-1-イル 2, 3, 4, 6-テトラ- O -パルミトイル- β -D-マンノピラノシド) を得た。

【0181】

得られた化合物 A~C の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

化合物 A の物理及び分光学的恒数: $^1\text{H NMR}$ (700 MHz, CD_3OD) δ : 1.05 (3H, dd, $J = 7.$

6, 7.6), 1.08 (3H, dd, J = 7.6, 7.6), 1.14 (3H, dd, J = 7.6, 7.6), 1.17 (3H, t, J = 7.6), 2.21 (1H, dq, J = 16.6, 7.6), 2.24 (1H, dq, J = 16.6, 7.6), 2.30 (1H, dq, J = 16.6, 7.6), 2.34 (1H, dq, J = 16.6, 7.6), 2.36 (1H, dq, J = 16.6, 7.6), 2.39 (1H, dq, J = 16.6, 7.6), 2.46 (2H, q, J = 7.6 Hz), 3.62 (1H, dd, J = 11.2, 6.0 Hz), 3.67 (1H, dd, J = 8.2, 6.0, 3.6), 3.71 (1H, dd, J = 10.6, 6.4), 3.73 (1H, dd, J = 8.6, 1.0), 3.76 (1H, dd, J = 8.2, 1.0), 3.79 (1H, ddd, J = 8.6, 6.4, 2.6), 3.80 (1H, dd, J = 11.2, 3.6), 3.84 (1H, ddd, J = 10.0, 4.6, 2.2), 4.13 (1H, dd, J = 10.6, 2.6), 4.15 (1H, dd, J = 12.2, 2.2), 4.31 (1H, dd, J = 12.2, 4.6), 4.93 (1H, d, J = 1.0), 5.17 (1H, dd, J = 10.0, 3.2), 5.27 (1H, dd, J = 10.0, 10.0), 5.52 (1H, dd, J = 3.2, 1.0); ¹³C NMR (175 MHz, CD₃OD) δ: 9.2, 9.3, 9.4, 9.6, 23.20, 28.23, 28.26, 38.34, 63.1, 65.2, 67.0, 70.5, 71.0, 71.2, 71.7, 72.7, 73.0, 73.5, 73.7, 100.5, 174.6, 174.8, 175.6, 175.7

10

化合物Bの物理及び分光学的恒数: ¹H NMR (700 MHz, CD₃OD) δ: 0.88-0.92 (m, 12H, 4 × CH₃), 1.25-1.42 (m, 32H, 16 × CH₂), 1.51-1.58 (m, 4H, 2 × CH₂), 1.62-1.70 (m, 4H, 2 × CH₂), 2.19-2.50 (m, 8H, 4 × COCH₂), 3.61 (dd, J = 11.0, 6.0 Hz, 1H, OCH), 3.66 (dd, J = 8.4, 6.0, 3.6 Hz, 1H, OCH), 3.69 (dd, J = 10.6, 6.4 Hz, 1H, OCH), 3.72 (dd, J = 8.4, 1.0 Hz, 1H, OCH), 3.75 (dd, J = 8.2, 1.0 Hz, 1H, OCH), 3.78 (ddd, J = 8.2, 6.4, 2.6 Hz, 1H, OCH), 3.79 (dd, J = 11.0, 3.6 Hz, 1H, OCH), 3.83 (ddd, J = 10.0, 4.2, 2.2 Hz, 1H, OCH), 4.13 (dd, J = 10.6, 2.6 Hz, 1H, OCH), 4.14 (dd, J = 12.2, 2.2 Hz, 1H, OCH), 4.29 (dd, J = 12.2, 4.2 Hz, 1H, OCH), 4.92 (d, J = 0.8 Hz, 1H, OCH), 5.16 (dd, J = 10.0, 3.2 Hz, 1H, OCH), 5.31 (dd, J = 10.0, 10.0 Hz, 1H, OCH), 5.51 (dd, J = 3.2, 0.8 Hz, 1H, OCH); ¹³C NMR (175 MHz, CD₃OD) δ: 14.4 (2C), 14.45, 14.50, 23.7 (3C), 23.8, 25.8, 25.9, 26.0, 26.4, 30.10, 31.14 (3C), 30.19, 30.22, 30.25, 30.30, 32.85 (2C), 32.91, 33.0, 34.9, 35.0, 35.1, 35.2, 63.0, 65.2, 66.8, 70.5, 71.1, 71.2, 71.7, 72.8, 73.0, 73.5, 73.7, 100.6, 173.7, 173.8, 174.8, 175.0

20

化合物Cの物理及び分光学的恒数: ¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃) δ: 0.88 (12H, t, J = 7.0), 1.26-1.32 (96H, m), 1.52 (2H, ddt, J = 14.0, 7.0, 7.0), 1.56 (2H, ddt, J = 14.0, 7.0, 7.0), 1.62 (2H, ddt, J = 14.0, 7.6, 7.6), 1.64 (2H, ddt, J = 14.8, 7.4, 7.4), 2.19 (1H, dt, J = 22.7, 7.6), 2.21 (1H, dt, J = 22.7, 7.0), 2.26 (1H, dt, J = 22.7, 7.0), 2.28 (1H, dt, J = 22.7, 7.4), 2.34 (1H, dt, J = 18.3, 7.6), 2.36 (1H, dt, J = 18.3, 7.6), 2.42 (1H, dt, J = 21.6, 8.1), 2.45 (1H, dt, J = 21.6, 8.1), 3.69 (1H, ddd, J = 10.0, 4.0, 4.0), 3.77-3.87 (7H, m), 4.05 (1H, dd, J = 10.3, 3.5), 4.22 (2H, d, J = 4.0), 4.73 (1H, d, J = 0.6), 5.06 (1H, dd, J = 10.0, 3.2), 5.28 (1H, dd, J = 10.0, 10.0), 5.50 (1H, dd, J = 3.2, 0.6), ¹³C-NMR (CD₃OD) δ: 14.1 (4C), 22.7 (4C), 24.7, 24.8, 24.9, 25.1, 29.1 (2C), 29.2, 29.3 (2C), 39.3, 29.4 (4C), 29.5 (2C), 29.6 (2C), 29.7 (16C), 31.9 (4C), 34.0, 34.1 (2C), 62.1, 63.8, 65.5, 68.7, 70.5, 70.7, 70.8, 71.2, 72.2 (2C), 72.7, 77.2, 172.2, 172.7, 173.6, 173.7

30

【0182】

40

製造例13

(1) マンノシルスルフォキシド化合物 (4, 6-O-ベンジリデン-2, 3-ジ-O-p-メトキシベンジル-1-チオ-α-D-マンノピラノシド S-オキサイド) 1.82 g およびアルコール体 (6-O-tert-ブチルジメチルシリル-2, 3:4, 5-ジ-O-イソプロピリデン-D-マンニトール) 1.23 g とを用い、製造例1(1)と同様に処理して、化合物 (6-O-tert-ブチルジメチルシリル-2, 3:4, 5-ジ-O-イソプロピリデン-D-マンニトール-1-イル 4, 6-O-ベンジリデン-2, 3-ジ-O-p-メトキシベンジル-β-D-マンノピラノシド) 1.98 g を得た。収率77%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

50

^1H NMR (700 MHz, CDCl_3) δ : 0.07 (s, 3H, SiMe), 0.08 (s, 3H, SiMe), 0.90 (s, 9H, SitBu), 1.36 (s, 3H, CH_3), 1.39 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.50 (s, 3H, CH_3), 3.30 (ddd, $J = 10.1, 10.1, 4.8$ Hz, 1H, OCH), 3.54 (dd, $J = 9.9, 3.2$ Hz, 1H, OCH), 3.60 (dd, $J = 10.4, 4.0$ Hz, 1H, OCH), 3.64 (dd, $J = 10.4, 7.0$ Hz, 1H, OCH), 3.76 (dd, $J = 10.4, 8.0$ Hz, 1H, OCH), 3.797 (s, 3H, OMe), 3.801 (s, 3H, OMe), 3.89 (dd, $J = 10.4, 10.1$ Hz, 1H, OCH), 3.93 (dd, $J = 3.2, 0.8$ Hz, 1H, OCH), 4.00 (dd, $J = 10.4, 4.6$ Hz, 1H, OCH), 4.15 (dd, $J = 10.1, 9.9$ Hz, 1H, OCH), 4.22-4.27 (m, 2H, $4 \times \text{OCH}$), 4.30 (dd, $J = 10.4, 4.8$ Hz, 1H, OCH), 4.43-4.45 (m, 2H, $4 \times \text{OCH}$), 4.49 (d, $J = 12.0$ Hz, 1H, OCHHAr), 4.568 (d, $J = 0.8$ Hz, 1H, OCH), 4.572 (d, $J = 12.0$ Hz, 1H, OCHHAr), 4.78 (d, $J = 11.8$ Hz, 1H, OCHHAr), 4.85 (d, $J = 11.8$ Hz, 1H, OCHHAr), 5.60 (s, 1H, OCH), 6.82 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, Ar), 6.84 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, Ar), 7.17 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, Ar), 7.37 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, Ar), 7.35-7.39 (m, 3H, Ar), 7.49-7.50 (m, 2H, Ar); ^{13}C NMR (175 MHz, CDCl_3) δ : -5.5, -5.4, 18.4, 25.45, 25.52, 25.9 (3C), 27.6, 27.8, 55.2 (2C), 62.3, 67.7, 68.6, 68.7, 71.9, 74.4, 74.9, 75.1, 75.5, 76.2, 76.9, 77.4, 78.6, 101.4, 102.1, 108.5, 108.8, 113.5 (2C), 113.7 (2C), 126.0 (2C), 128.2 (2C), 128.8, 129.1 (2C), 130.1 (2C), 130.4, 130.6, 137.6, 159.1 (2C))

【0183】

(2) 上記(1)で得た化合物1.64gを、製造例1(2)と同様に処理して、化合物(6-O-tert-ブチルジメチルシリル-2, 3:4, 5-ジ-O-イソプロピリデン-D-マンニトール-1-イル-4, 6-O-ベンジリデン- β -D-マンノピラノサイド)816mgを得た。収率69%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^{13}C NMR (175 MHz, CDCl_3) δ : -5.5, -5.4, 18.4, 25.3, 25.4, 25.9 (3C), 27.6, 27.8, 62.6, 66.7, 68.5, 70.7, 70.8, 75.1, 75.2, 75.8, 77.1, 77.2, 78.7, 100.6, 102.1, 108.6, 108.9, 126.2 (2C), 128.3 (2C), 129.1, 137.1

【0184】

(3) 上記(2)で得た化合物704mgを、製造例1(3)と同様に処理して、化合物(6-O-tert-ブチルジメチルシリル-2, 3:4, 5-ジ-O-イソプロピリデン-D-マンニトール-1-イル-4, 6-O-ベンジリデン-2, 3-ジ-O-オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド)919mgを得た。収率93%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : -5.6, -5.5, 14.0, 14.1, 18.3, 22.58, 22.64, 24.6, 25.0, 25.4, 25.5, 25.9, 27.7, 27.9, 28.9, 29.0, 29.1, 31.6, 31.8, 34.01, 34.03, 34.04, 62.2, 67.4, 68.47, 68.52, 69.0, 70.0, 75.07, 75.15, 75.7, 75.9, 76.8, 77.2, 99.2, 101.7, 108.4, 108.8, 126.1 (2C), 128.2 (2C), 129.1, 137.0, 172.7)

【0185】

(4) 上記(3)で得た化合物71.6mgを、製造例1(4)と同様に処理して、化合物(6-O-tert-ブチルジメチルシリル-2, 3:4, 5-ジ-O-イソプロピリデン-D-マンニトール-1-イル-2, 3-ジ-O-オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド)51.9mgを得た。収率81%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : -5.6, -5.5, 14.0, 18.3, 22.59, 22.61, 25.6, 25.0, 25.45, 25.52, 25.9, 27.7, 27.9, 28.9, 28.97, 29.01, 29.05, 31.6, 31.7, 34.0, 34.1, 62.1, 62.2, 66.0, 68.4, 68.6, 73.9, 75.1, 75.2, 75.6, 75.8, 76.7, 98.5, 108.5, 108.8, 172.6, 173.4

【0186】

(5) 上記(4)で得た化合物42.1mgを、製造例1(5)と同様に処理して、化合物(6-O-tert-ブチルジメチルシリル-2, 3:4, 5-ジ-O-イソプロピリデン-D-マンニトール-1-イル-4, 6-ジ-O-ヘキサノイル-2, 3-ジ-O

ーオクタノイルーβ-D-マンノピラノサイド) 48.9 mgを得た。

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: -5.6, -5.5, 13.8, 13.9, 14.02, 14.05, 18.3, 22.2, 22.3, 22.6, 24.4, 24.5, 24.6, 25.0, 25.3, 25.5, 25.9, 27.6, 28.0, 28.9, 29.00, 29.03, 29.1, 31.2, 31.3, 31.6, 31.7, 33.97, 34.01, 62.2, 62.5, 65.8, 68.2, 68.5, 71.1, 72.6, 75.1, 75.2, 75.7, 76.7, 77.2, 98.5, 108.4, 108.8, 172.2, 172.6, 172.8, 173.4

【0187】

(6) 上記(5)で得た化合物 35.4 mgを用い、製造例 1(6)と同様に処理して、D-マンニトール-1-イル 4, 6-ジ-ヘキサノイル-2, 3-ジ-ヘキサノイル-β-D-マンノピラノサイド 19.5 mgを得た。収率 72%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹H NMR (700 MHz, CD₃OD) δ: 0.88-0.93 (m, 12H, 4 × CH₃), 1.25-1.42 (m, 24H, 12 × CH₂), 1.51-1.59 (m, 4H, 2 × CH₂), 1.62-1.69 (m, 4H, 2 × CH₂), 2.19-2.49 (m, 8H, 4 × CH₂), 3.61 (dd, J = 11.2, 6.0 Hz, 1H, OCH), 3.66 (ddd, J = 8.2, 6.0, 3.6 Hz, 1H, OCH), 3.69 (dd, J = 10.6, 6.4 Hz, 1H, OCH), 3.72 (dd, J = 8.6, 1.0 Hz, 1H, OCH), 3.75 (dd, J = 8.2, 1.0 Hz, 1H, OCH), 3.78 (ddd, J = 8.6, 6.4, 2.6 Hz, 1H, OCH), 3.79 (dd, J = 11.2, 3.6 Hz, 1H, OCH), 3.83 (ddd, J = 10.0, 4.2, 2.2 Hz, 1H, OCH), 4.13 (dd, J = 10.6, 2.6 Hz, 1H, OCH), 4.14 (dd, J = 12.4, 2.2 Hz, 1H, OCH), 4.28 (dd, J = 12.4, 4.2 Hz, 1H, OCH), 4.92 (d, J = 0.8 Hz, 1H, OCH), 5.16 (dd, J = 10.0, 3.2 Hz, 1H, OCH), 5.30 (dd, J = 10.0, 10.0 Hz, 1H, OCH), 5.51 (d, J = 3.2, 0.8 Hz, 1H, OCH); ¹³C NMR (175 MHz, CD₃OD) δ: 14.4, 14.3, 14.4, 14.5, 23.4 (2C), 23.7, 23.8, 25.58, 25.62, 25.8, 26.4, 30.1, 30.15, 30.20, 30.3, 32.3, 32.4, 32.8, 33.0, 34.8, 34.9, 35.0, 35.2, 63.0, 65.2, 66.8, 70.5, 71.1, 71.2, 71.7, 72.7, 73.0, 73.5, 73.7, 173.7, 173.8, 174.8, 175.0

【0188】

製造例 14

(1) 製造例 13(2)で得た化合物 200 mgを、製造例 1(3)における塩化n-オクタノイルに代えて、プロピオン酸クロライドを用いる他は、同様に処理して、化合物 (6-O-tert-ブチルジメチルシリル-2, 3:4, 5-ジ-ヘキサノイル-β-D-マンニトール-1-イル 4, 6-O-ベンジリデン-2, 3-ジ-ヘキサノイル-β-D-マンノピラノサイド) 171 mgを得た。収率 96%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: -5.6, -5.5, 8.8, 9.3, 18.3, 25.4, 25.5, 25.9, 27.28, 27.33, 27.7, 27.9, 62.2, 67.3, 68.5, 69.1, 70.2, 75.0, 75.2, 75.6, 75.8, 76.8, 99.1, 101.8, 108.4, 108.8, 126.1 (2C), 128.3 (2C), 129.2, 136.9, 173.3, 173.5

【0189】

(2) 上記(1)で得た化合物 149 mgを、製造例 1(4)と同様に処理して、化合物 (6-O-tert-ブチルジメチルシリル-2, 3:4, 5-ジ-ヘキサノイル-β-D-マンニトール-1-イル 2, 3-ジ-ヘキサノイル-β-D-マンノピラノサイド) 123 mgを得た。収率 81%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: -5.6, -5.5, 8.8, 9.2, 18.3, 25.48, 25.52, 25.9, 27.36, 27.39, 27.8, 27.9, 62.1, 62.2, 65.9, 68.4, 68.7, 74.0, 75.1, 75.2, 75.6, 75.8, 76.9, 98.5, 108.5, 108.8, 173.4, 174.0

【0190】

(3) 上記(2)で得た化合物 97.2 mgを、製造例 1(5)と同様に処理して、化合物 (6-O-tert-ブチルジメチルシリル-2, 3:4, 5-ジ-ヘキサノイル-β-D-マンニトール-1-イル 4, 6-ジ-ヘキサノイル-2, 3-ジ-ヘキサノイル-β-D-マンノピラノサイド) 126 mgを得た。

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : -5.6, -5.5, 8.7, 9.2, 13.8, 13.9, 18.3, 22.2, 22.3, 24.4, 24.5, 25.3, 25.5, 25.9, 27.3, 27.4, 27.6, 28.0, 31.1, 31.3, 33.95, 34.01, 62.2, 62.4, 65.7, 68.2, 68.5, 71.2, 72.6, 75.0, 75.2, 75.6, 76.8, 98.4, 108.4, 108.8, 172.4, 173.2, 173.4, 173.6

【0191】

(4) 上記(3)で得た化合物103mgを用い、製造例1(6)と同様に処理して、D-マンニトール-1-イル 4, 6-ジ- O -ヘキサノイル-2, 3-ジ- O -プロピオニル- β -D-マンノピラノサイド48.6mgを得た。収率61%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^1H NMR (700 MHz, CD_3OD) δ : 0.90 (t, J = 7.2 Hz, 3H, CH_3), 0.93 (t, J = 7.2 Hz, 3H, CH_3), 1.05 (t, J = 7.6 Hz, 3H, CH_3), 1.17 (t, J = 7.6 Hz, 3H, CH_3), 1.25-1.39 (m, 8H, $4 \times \text{CH}_2$), 1.57 (ddt, J = 7.4, 7.4, 7.4 Hz, 2H, CH_2), 1.64 (ddt, J = 7.4, 7.4, 7.4 Hz, 2H, CH_2), 2.22 (q, J = 7.6 Hz, 2H, COCH_2), 2.29 (dt, J = 15.8, 7.4 Hz, 1H, CHH), 2.32 (dt, J = 15.8, 7.4 Hz, 1H, CHH), 2.34 (dt, J = 15.8, 7.4 Hz, 1H, CHH), 2.37 (dt, J = 15.8, 7.4 Hz, 1H, CHH), 2.49 (q, J = 7.6 Hz, 2H, COCH_2), 3.61 (dd, J = 11.2, 6.0 Hz, 1H, OCH), 3.67 (ddd, J = 8.2, 6.0, 3.6 Hz, 1H, OCH), 3.70 (dd, J = 10.6, 6.4 Hz, 1H, OCH), 3.73 (dd, J = 8.6, 1.2 Hz, 1H, OCH), 3.76 (dd, J = 8.2, 1.2 Hz, 1H, OCH), 3.78 (ddd, J = 8.6, 6.4, 2.6 Hz, 1H, OCH), 3.80 (dd, J = 11.2, 3.6 Hz, 1H, OCH), 3.84 (ddd, J = 10.0, 4.6, 2.4 Hz, 1H, OCH), 4.13 (dd, J = 10.6, 2.6 Hz, 1H, OCH), 4.15 (dd, J = 12.4, 2.4 Hz, 1H, OCH), 4.27 (dd, J = 12.4, 4.6 Hz, 1H, OCH), 4.93 (d, J = 1.0 Hz, 1H, OCH), 5.17 (dd, J = 10.0, 3.2 Hz, 1H, OCH), 5.27 (dd, J = 10.0, 10.0 Hz, 1H, OCH), 5.52 (dd, J = 3.2, 1.0 Hz, 1H, OCH); ^{13}C NMR (175 MHz, CD_3OD) δ : 9.2, 9.6, 14.2, 14.3, 23.3, 23.4, 25.6, 25.7, 28.2, 28.4, 32.3, 32.4, 34.9 (2C), 63.1, 65.2, 66.9, 70.5, 71.0, 71.2, 71.7, 72.8, 73.0, 73.4, 73.7, 100.5, 174.0, 174.5, 175.0, 175.6

【0192】

製造例15

(1) 製造例13(2)で得た化合物200mgを、製造例1(3)における塩化 n -オクタノイルに代えて、パルミチン酸クロライドを用いる他は、同様に処理して、化合物(6- O -tert-ブチルジメチルシリル-2, 3:4, 5-ジ- O -イソプロピリデン-D-マンニトール-1-イル 4, 6- O -ベンジリデン-2, 3-ジ- O -パルミトイル- β -D-マンノピラノサイド)313mgを得た。収率89%

【0193】

(2) 上記(1)で得た化合物242mgを、製造例1(4)と同様に処理して、化合物(6- O -tert-ブチルジメチルシリル-2, 3:4, 5-ジ- O -イソプロピリデン-D-マンニトール-1-イル 2, 3-ジ- O -パルミトイル- β -D-マンノピラノサイド)200mgを得た。収率90%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : -5.6, -5.5, 14.1 (2C), 18.3, 22.7 (2C), 24.6, 25.1, 25.47, 25.54, 25.9 (3C), 27.7, 27.9, 29.10, 29.14, 29.3, 29.4 (2C), 29.5, 29.59, 29.64, 29.66 (4C), 29.70 (8C), 31.9 (2C), 34.05, 34.09, 62.1, 62.3, 66.0, 68.4, 68.6, 73.9, 75.1, 75.2, 75.7, 75.8, 76.9, 98.5, 108.5, 108.8, 172.7, 173.4

【0194】

(3) 上記(2)で得た化合物157mgを、製造例1(5)と同様に処理して、化合物(6- O -tert-ブチルジメチルシリル-2, 3:4, 5-ジ- O -イソプロピリデン-D-マンニトール-1-イル 4, 6-ジ- O -ヘキサノイル-2, 3-ジ- O -パルミトイル- β -D-マンノピラノサイド)187mgを得た。

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : -5.6, -5.5, 13.8, 13.9, 14.1 (2C), 18.3, 22.26, 22.

29, 22.7 (2C), 24.4, 24.5, 24.6, 25.0, 25.3, 25.5, 25.9 (3C), 27.6, 28.0, 29.11, 29.14, 29.3, 29.37 (2C), 29.39, 29.5, 29.6, 29.66 (2C), 29.68 (2C), 29.70 (4C), 29.73 (4C), 31.2, 31.3, 31.9 (2C), 33.96, 33.99, 34.02, 34.03, 62.1, 62.3, 66.0, 68.4, 68.6, 73.9, 75.1, 75.2, 75.7, 75.8, 76.9, 98.5, 108.5, 108.8, 172.4, 173.2, 173.4, 173.6

【0195】

(4) 上記(3)で得た化合物162mgを用い、製造例1(6)と同様に処理して、D-マンニトール-1-イル 4, 6-ジ-O-ヘキサノイル-2, 3-ジ-O-パルミトイル-β-D-マンノピラノサイド111mgを得た。収率82%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹H NMR (700 MHz, CD₃OD) δ: 0.89-0.94 (m, 12H, 4 × CH₃), 0.90 (t, J = 7.2 Hz, 6H, 2 × CH₃), 0.91 (t, J = 7.2 Hz, 3H, CH₃), 0.93 (t, J = 7.2 Hz, 3H, CH₃), 1.29-1.43 (m, 56H, 28 × CH₂), 1.51-1.60 (m, 4H, 2 × CH₂), 1.63-1.72 (m, 4H, 2 × CH₂), 2.17-1.52 (m, 8H, 4 × COCH₂), 2.19 (dt, J = 15.2, 7.2 Hz, 1H, COCHH), 2.22 (dt, J = 15.2, 7.2 Hz, 1H, COCHH), 2.27 (dt, J = 15.8, 7.4 Hz, 1H, COCHH), 2.31 (dt, J = 15.8, 7.4 Hz, 1H, COCHH), 2.34 (dt, J = 15.8, 7.6 Hz, 1H, COCHH), 2.37 (dt, J = 15.8, 7.6 Hz, 1H, COCHH), 2.39 (dt, J = 15.2, 7.4 Hz, 1H, COCHH), 2.49 (dt, J = 15.2, 7.4 Hz, 1H, COCHH), 3.61 (dd, J = 11.0, 6.0 Hz, 1H, OCH), 3.66 (ddd, J = 8.2, 6.0, 3.6 Hz, 1H, OCH), 3.70 (dd, J = 10.6, 6.5 Hz, 1H, OCH), 3.72 (dd, J = 8.6, 1.0 Hz, 1H, OCH), 3.76 (dd, J = 8.2, 1.0 Hz, 1H, OCH), 3.79 (ddd, J = 8.6, 6.5, 2.6 Hz, 1H, OCH), 3.80 (dd, J = 11.0, 3.6 Hz, 1H, OCH), 3.83 (dd, J = 10.0, 4.2, 2.2 Hz, 1H, OCH), 4.137 (dd, J = 10.6, 2.6 Hz, 1H, OCH), 4.142 (dd, J = 12.4, 2.2 Hz, 1H, OCH), 4.30 (dd, J = 12.4, 4.2 Hz, 1H, OCH), 4.93 (d, J = 0.8 Hz, 1H, OCH), 5.16 (dd, J = 10.0, 3.2 Hz, 1H, OCH), 5.32 (dd, J = 10.0, 10.0 Hz, 1H, OCH), 5.51 (dd, J = 3.2, 0.8 Hz, 1H, OCH); ¹³C NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 14.3, 14.4, 14.5 (2C), 23.5 (2C), 23.8 (2C), 25.6, 25.7, 25.8, 26.5, 30.2, 30.3, 30.4, 30.51, 30.53, 30.6, 30.75, 30.80, 30.84 (7C), 30.89, 30.92 (2C), 31.0 (2C), 32.4, 32.5, 33.1 (2C), 34.8, 34.9, 35.1, 35.3, 63.0, 65.2, 66.7, 70.5, 71.0, 71.1, 71.6, 72.8, 73.0, 73.5, 73.7, 100.6, 173.6, 173.8, 174.7, 175.0

【0196】

製造例16

(1) マンノシルスルフォキシド化合物(4, 6-O-ベンジリデン-3-O-p-メトキシベンジル-2-O-(t-ブチルジメチルシリル)-α-D-マンノピラノサイド S-オキサイド) 799mgと参考例2のD-マンニトール誘導体591mgを用い、製造例1(1)と同様に処理して、(6-O-ベンジル-2, 3:4, 5-ジ-O-イソプロピリデン-D-マンニトール-1-イル 4, 6-O-ベンジリデン-3-O-p-メトキシベンジル-2-O-t-ert-ブチルジメチルシリル-β-D-マンノピラノサイド) 679mgを得た。収率62%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹³C NMR (175 MHz, CDCl₃) δ: -4.6, -4.4, 18.5, 25.4, 25.5, 26.0 (3C), 27.4, 27.5, 55.2, 67.6, 67.8, 68.8, 69.3, 71.3, 71.9, 73.5, 74.7, 74.8, 75.58, 75.60, 77.1, 77.2, 78.8, 101.1, 101.4, 108.7, 108.9, 113.6 (2C), 126.1 (2C), 127.9, 128.0 (2C), 128.1 (2C), 128.5 (2C), 128.8, 129.4 (2C), 130.5, 137.69, 137.75, 159.1

【0197】

(2) 上記(1)で得た化合物435mgを、テトラヒドロフラン中、フッ化テトラエー
n-ブチルアンモニウム(TBAF)を用いて、40℃で、5時間処理してアルコール体
6-O-ベンジル-2, 3:4, 5-ジ-O-イソプロピリデン-D-マンニトール-1-
イル 4, 6-O-ベンジリデン-3-O-p-メトキシベンジル-β-D-マンノピ
ラノサイド340mgを得た。収率90%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.35 (s, 3H, CH_3), 1.37 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.56 (s, 3H, CH_3), 2.64 (brs, 1H, OH), 3.27 (ddd, $J = 10.0, 10.0, 4.8$ Hz, 1H, OCH), 3.48 (dd, $J = 10.0, 4.8$ Hz, 1H, OCH), 3.57 (dd, $J = 9.6, 3.2$ Hz, 1H, OCH), 3.58 (dd, $J = 9.6, 6.0$ Hz, 1H, OCH), 3.60 (dd, $J = 9.2, 9.2$ Hz, 1H, OCH), 3.80 (s, 3H, OMe), 3.85 (dd, $J = 10.0, 10.0$ Hz, 1H, OCH), 3.96 (dd, $J = 10.0, 6.0$ Hz, 1H, OCH), 4.05 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H, OCH), 4.10 (dd, $J = 9.6, 9.6$ Hz, 1H, OCH), 4.12-4.35 (m, 5H, OCH), 4.48 (d, $J = 12.0$ Hz, 1H, OCHHPh), 4.49 (s, 1H, OCH), 4.56 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, OCHHPh), 4.69 (d, $J = 12.0$ Hz, 1H, OCHHPh), 4.77 (d, $J = 12.0$ Hz, 1H, OCHHPh), 5.59 (s, 1H, OCH), 6.86 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar), 7.27-7.41 (m, 10H, Ar), 7.50 (dd, $J = 8.0, 1.2$ Hz, 2H, Ar).

10

【0198】

(3) 上記(2)で得た化合物340mgを、製造例1(3)と同様に処理して、化合物(6-ベンジル-2, 3:4, 5-ジ-イソプロピリデン-D-マンニトール-1-イル 4, 6-ベンジリデン-3-O-p-メトキシベンジル-2-O-オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド)354mgを得た。収率89%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.86 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH_3), 1.24-1.31 (m, 8H, $4 \times \text{CH}_2$), 1.34 (s, 3H, CH_3), 1.38 (s, 3H, CH_3), 1.44 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.64 (tt, $J = 7.6, 7.2$ Hz, 2H, CH_2), 2.44 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, COCH_2), 3.29 (ddd, $J = 9.6, 9.6, 4.8$ Hz, 1H, OCH), 3.44 (dd, $J = 9.6, 4.8$ Hz, 1H, OCH), 3.57 (dd, $J = 10.4, 5.2$ Hz, 1H, OCH), 3.58 (dd, $J = 10.4, 3.6$ Hz, 1H, OCH), 3.63 (dd, $J = 10.4, 3.6$ Hz, 1H, OCH), 3.79 (s, 3H, OMe), 3.84 (dd, $J = 10.4, 9.6$ Hz, 1H, OCH), 3.90 (dd, $J = 10.4, 7.6$ Hz, 1H, OCH), 3.92 (dd, $J = 9.6, 9.6$ Hz, 1H, OCH), 4.21-4.32 (m, 4H, $4 \times \text{OCH}$), 4.38 (ddd, $J = 7.6, 5.2, 5.2$ Hz, 1H, OCH), 4.48 (d, $J = 12.0$ Hz, 1H, OCHHAr), 4.53 (d, $J = 12.0$ Hz, 1H, OCHHAr), 4.54 (d, $J = 12.0$ Hz, 1H, OCHHAr), 4.57 (s, 1H, OCH), 4.66 (d, $J = 12.0$ Hz, 1H, OCHHAr), 5.59 (s, 1H, OCHPh), 5.62 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H, OCH), 6.84 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar), 7.27-7.41 (m, 10H, Ar), 7.50 (dd, $J = 8.0, 2.4$ Hz, 2H, Ar); ^{13}C NMR (175 MHz, CDCl_3) δ : 14.1, 22.6, 25.0, 25.5, 25.6, 27.7, 27.9, 29.0 (2C), 31.7, 34.1, 55.2, 67.3, 67.8, 68.4, 68.5, 69.1, 71.3, 73.6, 75.0, 75.18 (2C), 75.25, 75.3, 77.9, 99.2, 101.5, 108.6, 108.7, 113.7 (2C), 126.1 (2C), 127.87, 127.94 (2C), 128.2 (2C), 128.5 (2C), 128.9, 129.4 (2C), 129.8, 137.3, 137.7, 159.3, 173.1

20

30

【0199】

(4) 上記(3)で得られた化合物342mgを塩化メチレン中で、トリフルオロ酢酸(TFA)で処理することによって、化合物(6-ベンジル-2, 3:4, 5-ジ-イソプロピリデン-D-マンニトール-1-イル 2-O-オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド)36.2mgを得た。収率89%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 22.6, 24.8, 25.5, 25.6, 27.8, 27.9, 28.9, 29.0, 31.7, 34.1, 62.2, 68.0, 68.1, 68.9, 70.9, 73.0, 73.59, 73.60, 75.16, 75.25 (2C), 75.7, 98.5, 108.7, 108.8, 127.9, 128.0 (2C), 128.5 (2C), 137.5, 174.3

40

【0200】

(5) 上記(4)で得られた化合物36.2mgを、製造例1(5)と同様に処理して、化合物(6-ベンジル-2, 3:4, 5-ジ-イソプロピリデン-D-マンニトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド)41.2mgを得た。収率78%

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 13.80, 13.82, 13.9, 14.0, 22.2 (2C), 22.3, 22.6, 24.2, 24.4, 24.5, 25.0, 25.3, 25.6, 27.7, 27.9, 28.99, 29.02, 31.2 (2C), 31.3, 31.7, 33.93, 33.94, 34.00, 34.02, 62.4, 65.7, 67.8, 68.4, 69.0, 71.0, 72.6, 73.5, 75.0, 75.2 (2C), 75.3, 98.2, 108.6, 108.7, 127.8, 128.0 (2C), 128.5 (2C), 137.7,

50

172.2, 172.6, 173.0, 173.4

【0201】

(6) 上記(5)で得られた化合物18.5mgを、製造例1(6)と同様に処理して、化合物(6-ベンジル-D-マンニトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド)18.5mgを得た。収率49%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 13.8 (2C), 13.9, 14.1, 22.2 (2C), 22.3, 22.6, 24.3, 24.4, 24.5, 25.0, 28.9, 29.0, 31.1, 31.3, 31.7, 33.9, 33.9, 34.0, 34.1, 62.1, 65.6, 68.6, 70.6, 70.7, 71.0, 71.1, 71.2, 71.6, 72.5, 72.7, 99.3, 127.8 (2C), 127.9, 128.5, 137.6, 172.2, 172.6, 173.4, 173.5

10

【0202】

(7) 上記(6)で得られた化合物18.5mgを、メタノール中で、酢酸、パラジウム炭素触媒の存在下に還元して、触媒をろ別し、ろ液を濃縮することによって、D-マンニトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド)9.8mgを得た。収率59%

化合物の物理及び分光学的恒数：無色油状物質；[α]²⁵_D -31.1 (c 0.97, MeOH)；IR (neat) cm⁻¹: 3368 (OH), 1744 (C=O)；¹H NMR (700 MHz, CD₃OD) δ: 0.90 (t, J = 7.2 Hz, 6H, 2 × CH₃), 0.91 (t, J = 7.2 Hz, 3H, CH₃), 0.92 (t, J = 7.2 Hz, 3H, CH₃), 1.25-1.42 (m, 20H, 10 × CH₂), 1.53-1.59 (m, 4H, 2 CH₂), 1.62-1.70 (m, 4H, 2 × CH₂), 2.19 (dt, J = 15.3, 7.4 Hz, 1H, COCHH), 2.21 (dt, J = 15.3, 7.4 Hz, 1H, COCHH), 2.27 (dt, J = 15.8, 7.4 Hz, 1H, COCHH), 2.31 (dt, J = 15.8, 7.4 Hz, 1H, COCHH), 2.34 (dt, J = 15.6, 7.4 Hz, 1H, COCHH), 2.37 (dt, J = 15.6, 7.4 Hz, 1H, COCHH), 2.40 (dt, J = 15.4, 7.4 Hz, 1H, COCHH), 2.47 (dt, J = 15.4, 7.4 Hz, 1H, COCHH), 3.61 (dd, J = 11.2, 6.0 Hz, 1H, OCH), 3.66 (ddd, J = 8.2, 6.0, 3.6 Hz, 1H, OCH), 3.69 (dd, J = 10.6, 6.6 Hz, 1H, OCH), 3.72 (dd, J = 8.6, 1.0 Hz, 1H, OCH), 3.75 (dd, J = 8.2, 1.0 Hz, 1H, OCH), 3.78 (ddd, J = 8.6, 6.6, 2.4 Hz, 1H, OCH), 3.79 (dd, J = 11.2, 3.6 Hz, 1H, OCH), 3.83 (ddd, J = 10.0, 4.2, 2.2 Hz, 1H, OCH), 4.13 (dd, J = 10.6, 2.4 Hz, 1H, OCH), 4.15 (dd, J = 12.2, 2.2 Hz, 1H, OCH), 4.28 (dd, J = 12.2, 4.2 Hz, 1H, OCH), 4.92 (d, J = 0.8 Hz, 1H, OCH), 5.16 (dd, J = 10.0, 3.2 Hz, 1H, OCH), 5.30 (dd, J = 10.0, 10.0 Hz, 1H, OCH), 5.51 (dd, J = 3.2, 0.8 Hz, 1H, OCH)；¹³C NMR (175 MHz, CD₃OD) δ: 14.2 (2C), 14.3, 14.5, 23.35, 23.37, 23.4, 23.8, 25.5, 23.59, 23.62, 26.3, 30.2, 30.3, 32.3, 32.4, 32.5, 33.0, 34.85, 34.93, 35.0, 35.2, 63.0, 65.2, 66.8, 70.5, 71.1, 71.2, 71.7, 72.7, 73.0, 73.5, 73.7, 100.6, 173.8, 173.9, 174.8, 175.0；

20

30

40

【0203】

製造例17

(1) マンノシルスルフォキシド化合物と既知化合物のアルコール体(1, 2: 3, 4-ジ-O-イソプロピリデン-D-ガラクトピラノース)とを用い、製造例1(1)と同様に処理して、化合物(1, 2: 3, 4-ジ-O-イソプロピリデン-D-ガラクトピラノシル 4, 6-O-ベンジリデン-2-O-tert-ブチルジメチルシリル-3-O-p-メトキシベンジル-β-D-マンノピラノサイド)を、89%の収率で得た。化合物の物理恒数：¹H NMR (700 MHz, CDCl₃) δ: 0.12 (s, 6H, 2 × SiMe), 0.92 (s, 9H, SitBu), 1.32 (s, 3H, Me), 1.34 (s, 3H, Me), 1.44 (s, 3H, Me), 1.51 (s, 3H, Me), 3.29 (ddd, J = 10.0, 10.0, 4.8 Hz, 1H, OCH), 3.48 (dd, J = 10.0, 2.4 Hz, 1H, OCH)

50

), 3.64 (dd, $J = 11.2, 8.0$ Hz, 1H, OCH), 3.81 (s, 3H, OMe), 3.85 (dd, $J = 10.4, 10.0$ Hz, 1H, OCH), 3.99 (ddd, $J = 8.0, 2.0, 2.0$ Hz, 1H, OCH), 4.07 (dd, $J = 11.2, 2.0$ Hz, 1H, OCH), 4.11 (dd, $J = 10.0, 10.0$ Hz, 1H, OCH), 4.15 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, OCH), 4.19 (dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, 1H, OCH), 4.28 (dd, $J = 10.4, 4.8$ Hz, 1H, OCH), 4.32 (dd, $J = 4.4, 2.0$ Hz, 1H, OCH), 4.40 (brs, 1H, OCH), 4.59 (dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, 1H, OCH), 4.65 (s, 2H, OCH₂Ph), 5.56 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H, OCH), 5.59 (s, 1H, CHPh), 6.83-6.85 (2H, m), 7.22-7.53 (7H, m); ^{13}C NMR (175 MHz, CD₃OD) δ : -4.88, -3.78, 18.5, 24.3, 24.9, 25.96, 26.0 (2C), 26.1, 55.2, 67.4, 67.6, 68.9, 69.9, 70.2, 70.7, 71.0, 71.5, 71.6, 77.1, 78.7, 96.4, 101.4, 102.5, 108.5, 109.3, 113.6 (2C), 126.1 (2C), 128.1 (2C), 128.8, 129.4 (2C), 130.5, 137.7, 159.1

10

【0204】

(2) 上記(1)で得た化合物を、製造例16(2)および製造例1(3)と同様に処理して、化合物(1, 2:3, 4-ジ- α -イソプロピリデン-D-ガラクトピラノシル 4, 6- α -ベンジリデン-3- α -p-メトキシベンジル-2- α -オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド)を得た。

【0205】

(3) 上記(2)で得た化合物を、製造例16(4)と同様に処理して、化合物(1, 2:3, 4-ジ- α -イソプロピリデン-D-ガラクトピラノシル 2- α -オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド) 55 mgを得た。収率 72%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

20

^1H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, CH₃CH₂) 1.27-1.30 (m, 8H, C H₂CH₂CH₂), 1.33 (s, 6H, 2 $\times$ Me), 1.44 (s, 3H, Me), 1.52 (s, 3H, Me), 1.56-1.67 (m, 2H, CH₂CH₂CO), 2.39-2.43 (m, 2H, CH₂CH₂CO), 3.38 (ddd, $J = 9.2, 5.6, 3.6$ Hz, 1H, OCH), 3.70 (dd, $J = 9.2, 9.2$ Hz, 1H, OCH), 3.72-3.78 (m, 2H, 2 $\times$ OCH), 3.83 (dd, $J = 11.2, 5.6$ Hz, 1H, OCH), 3.95 (dd, $J = 12.0, 5.2$ Hz, 1H, OCH), 3.96 (dd, $J = 12.0, 2.0$ Hz, 1H, OCH), 4.00 (dd, $J = 11.2, 3.6$ Hz, 1H, OCH), 4.21 (dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, 1H, OCH), 4.30 (dd, $J = 5.2, 2.4$ Hz, 1H, OCH), 4.58 (dd, $J = 8.0, 2.4$ Hz, 1H, OCH), 4.80 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H, OCH), 5.40 (dd, $J = 3.2, 1.2$ Hz, 1H, OCH), 5.51 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, OCH); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 14.0, 22.6, 24.3, 25.0 (2C), 25.9, 26.0, 28.9, 29.0, 31.7, 34.2, 62.7, 68.1, 68.8 (2C), 70.5, 70.7, 71.2, 71.3, 73.3, 75.6, 96.2, 99.1, 108.8, 109.5, 174.3

30

【0206】

(4) 上記(3)で得た化合物を用い、製造例1(5)と同様に実施することにより、化合物(1, 2:3, 4-ジ- α -イソプロピリデン-D-ガラクトピラノシル 3, 4, 6-トリ- α -ヘキサノイル-2- α -オクタノイル- β -D-マンノピラノサイド)を得た。

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^1H -NMR (CDCl₃) δ : 0.86-0.91 (12H, m), 1.20-1.35 (20H, m), 1.31 (3H, s), 1.32 (3H, s), 1.44 (3H, s), 1.51 (3H, s), 1.52-1.68 (8H, m), 2.15-2.44 (8H, m), 3.67 (1H, ddd, $J = 2.4, 5.2, 10.0$), 3.75 (1H, ddd, $J = 2.4, 9.6, 10.0$), 3.94-4.00 (2H, m), 4.16 (1H, dd, $J = 2.4, 12.0$), 4.18 (1H, dd, $J = 2.4, 8.0$), 4.26 (1H, dd, $J = 5.2, 12.0$), 4.28 (1H, dd, $J = 2.8, 4.8$), 4.58 (1H, dd, $J = 2.8, 8.0$), 4.85 (1H, brs), 5.08 (1H, dd, $J = 3.2, 10.0$), 5.26 (1H, dd, $J = 10.0, 10.0$), 5.49 (1H, d, $J = 4.8$), 5.50 (1H, d, $J = 3.2$). ^{13}C -NMR (CDCl₃) δ : 13.80, 13.82, 13.9, 14.4, 22.2 (2C), 22.3, 22.6, 22.3, 24.3, 24.4, 24.5, 25.00, 25.02, 25.9, 26.0, 28.9, 29.0, 31.2 (2C), 31.3, 31.7, 33.9, 34.0 (2C), 34.1, 62.5, 66.0, 68.1, 68.8, 69.1, 70.5, 70.7, 71.0, 71.3, 72.4, 96.2, 98.8, 108.8, 109.4, 172.3, 172.5, 172.8, 173.5.

40

【0207】

(5) 上記(4)で得た化合物を、製造例1(6)と同様に処理することにより、化合

50

物（D-ガラクトピラノシル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイド）を経由して、メタノール中で、水素化ホウ素ナトリウムで処理して還元することにより、D-ガラクト~~チ~~ール-6-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノサイドを得た。収率 40%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^1H NMR (700 MHz, CD_3OD) δ : 0.88-0.94 (m, 12H, $4 \times \text{CH}_3\text{CH}_2$), 1.25-1.48 (m, 20H, $10 \times \text{CH}_2\text{CH}_3\text{CH}_2$), 1.51-1.78 (m, 8H, $4 \times \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 2.24-2.48 (m, 8H, $4 \times \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 3.59 (dd, $J = 9.0, 1.5$ Hz, 1H, OCH), 3.70 (dd, $J = 10.4, 7.6$ Hz, 1H, OCH), 3.83 (ddd, $J = 10.0, 4.3, 2.2$ Hz, 1H, OCH), 3.89 (ddd, $J = 6.2, 4.9, 1.6$ Hz, 1H, OCH), 3.92 (dd, $J = 10.4, 5.0$ Hz, 1H, OCH), 4.04 (ddd, $J = 7.6, 5.0, 1.5$ Hz, 1H, OCH), 4.15 (dd, $J = 12.3, 2.2$ Hz, 1H, OCH), 4.28 (dd, $J = 12.3, 4.3$ Hz, 1H, OCH), 4.94 (d, $J = 0.7$ Hz, 1H, OCH), 5.16 (dd, $J = 10.0, 3.2$ Hz, 1H, OCH), 5.30 (dd, $J = 10.0, 10.0$ Hz, 1H, OCH), 5.49 (dd, $J = 3.2, 0.7$ Hz, 1H, OCH); ^{13}C NMR (175 MHz, CD_3OD) δ : 14.2, 14.3, 14.4, 14.5, 23.36, 23.38, 23.4, 23.8, 25.5, 25.6, 26.62, 26.35, 30.2, 30.3, 32.3, 32.4, 32.5, 33.0, 34.8, 34.9, 35.0, 35.2, 63.0, 65.0, 66.8, 70.2, 70.5, 71.30, 71.33, 71.8, 72.7, 73.2, 73.5, 100.3, 173.80, 173.84, 174.7, 175.0

【0208】

製造例 18

(1) 参考例 1 のマンノシルスルフォキシド化合物 0.500 g およびアルコール体 (1, 2:3, 4-ジ-O-イソプロピリデン-5-O-メトキシメチル-D-グルシトール) 0.320 g とを用い、製造例 1 (1) と同様に処理して、化合物 (1, 2:3, 4-ジ-O-イソプロピリデン-5-O-メトキシメチル-D-グルシトール-6-イル 3-O-ベンジル-4, 6-O-ベンジリデン-2-O-p-メトキシベンジル-β-D-マンノピラノシド) 0.360 g を得た。収率 56%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

$[\alpha]_{25\text{D}} -46.4$ (c 0.88, CHCl_3); IR (neat) cm^{-1} : 1250; ^1H NMR (700 MHz, CDCl_3) δ : 1.37 (s), 1.41 (s), 1.44 (s), 3.31 (s), 3.33 (ddd, $J = 9.8, 9.8, 4.8$ Hz), 3.57 (dd, $J = 9.8, 3.0$ Hz), 3.63 (dd, $J = 10.8, 6.0$ Hz), 3.80 (s, 3H), 3.84 (ddd, $J = 6.8, 6.0, 2.8$ Hz), 3.91 (dd, $J = 10.4, 9.8$ Hz), 3.92 (dd, $J = 8.4, 3.0$ Hz), 3.95 (dd, $J = 3.0, 0.6$ Hz), 4.01 (dd, $J = 8.4, 6.6$ Hz), 4.05 (dd, $J = 6.8, 4.2$ Hz), 4.08 (ddd, $J = 6.6, 6.6, 3.0$ Hz), 4.18 (dd, $J = 6.6, 4.2$ Hz), 4.18 (dd, $J = 9.8, 9.8$ Hz), 4.20 (dd, $J = 10.8, 2.8$ Hz), 4.23 (dd, $J = 10.4, 4.8$ Hz), 4.49 (d, $J = 0.6$ Hz), 4.56 (d, $J = 12.4$ Hz), 4.66 (d, $J = 6.9$ Hz), 4.68 (d, $J = 12.4$ Hz), 4.79 (d, $J = 11.8$ Hz), 4.83 (d, $J = 6.9$ Hz), 4.89 (d, $J = 11.8$ Hz), 5.61 (s), 6.83-6.85 (m), 7.26-7.31 (m), 7.35-7.39 (m), 7.49-7.50 (m); ^{13}C NMR (175 MHz, CDCl_3) δ : 25.7, 26.3, 27.2, 27.4, 55.2, 56.0, 60.4, 65.9, 67.7, 68.6, 69.8, 72.4, 74.4, 75.4, 76.2, 76.6, 77.2, 77.9, 78.6, 79.1, 101.4, 102.7, 109.6, 110.2, 113.6, 113.8, 126.0, 126.1, 127.5, 127.6, 128.2, 128.3, 128.9, 129.7, 130.2, 130.5, 137.6, 138.3, 159.2. MS (FAB) m/z (%): 789 ($\text{M}+\text{Na}^+$, 8), 121 (100); HRMS (FAB) calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{O}_{13}\text{Na}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$): 789.3462; found: 789.3468.

【0209】

(2) 上記 (1) で得た化合物 0.340 g を、製造例 1 (2) と同様に処理して、化合物 (1, 2:3, 4-ジ-O-イソプロピリデン-5-O-メトキシメチル-D-グルシトール-6-イル 3-O-ベンジル-4, 6-O-ベンジリデン-β-D-マンノピラノシド) 0.266 g を得た。収率 92%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

$[\alpha]_{25\text{D}} +12.3$ (c 1.10, CHCl_3); IR (neat) cm^{-1} : 3480, 1250; ^1H NMR (700 MHz, CDCl_3) δ : 1.40 (s), 1.43 (s), 1.44 (s), 2.86 (brs), 3.35 (ddd, $J = 10.2, 9.8, 4.8$ Hz)

), 3.39 (s), 3.63 (dd, $J = 9.5, 3.2$ Hz), 3.69 (dd, $J = 10.9, 6.4$ Hz), 3.87 (dd, $J = 10.2, 9.8$ Hz), 3.88 (ddd, $J = 6.4, 6.0, 3.2$ Hz), 3.92 (dd, $J = 8.2, 7.0$ Hz), 4.03 (dd, $J = 7.0, 5.4$ Hz), 4.04 (dd, $J = 5.4, 4.0$ Hz), 4.06 (dd, $J = 7.0, 6.0$ Hz), 4.14 (dd, $J = 10.9, 3.2$ Hz), 4.14 (dd, $J = 3.2, 1.0$ Hz), 4.16 (dd, $J = 10.2, 9.5$ Hz), 4.19 (ddd, $J = 8.2, 7.0, 4.0$ Hz), 4.31 (dd, $J = 10.2, 4.8$ Hz), 4.55 (d, $J = 1.0$ Hz), 4.71 (d, $J = 6.8$ Hz), 4.79 (d, $J = 12.4$ Hz), 4.80 (d, $J = 6.8$ Hz), 4.86 (d, $J = 12.4$ Hz), 5.60 (s), 7.26-7.40 (m), 7.49-7.51 (m); ^{13}C NMR (175 MHz, CDCl_3) δ : 25.6, 26.3, 27.1, 27.3, 56.0, 65.9, 67.0, 68.6, 69.4, 69.8, 72.5, 75.9, 76.5, 76.6, 77.2, 78.4, 78.7, 96.7, 100.9, 101.6, 109.7, 110.0, 126.0, 127.8, 127.9, 128.2, 128.4, 128.9, 137.4, 138.0. MS (FAB) m/z (%): 669 ($\text{M}+\text{Na}^+$, 57), 91 (100); HRMS (FAB) calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{O}_{12}\text{Na}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$): 669.2887; found: 669.2866. 【0 2 1 0】

10

(3) 上記(2)で得た化合物0.247 gを、製造例1(3)と同様に処理して、化合物(1, 2:3, 4-ジ- O -イソプロピリデン-5- O -メトキシメチル- D -グルシトール-6-イル 3- O -ベンジル-4, 6- O -ベンジリデン-2- O -オクタノイル- β - D -マンノピラノシド) 0.250 gを得た。収率84%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

$[\alpha]_{25\text{D}} -29.7$ (c 1.14, CHCl_3); IR (neat) cm^{-1} : 1744, 1250; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.87 (t, $J = 6.4$ Hz), 1.24-1.33 (m), 1.386 (s), 1.392 (s), 1.43 (s), 1.44 (s), 1.66 (tt, $J = 7.6, 7.6$ Hz), 2.44 (t, $J = 7.6$ Hz), 3.37 (s), 3.38 (ddd, $J = 10.0, 8.0, 5.2$ Hz), 3.62 (dd, $J = 10.0, 6.8$ Hz), 3.72 (dd, $J = 9.6, 3.2$ Hz), 3.81 (ddd, $J = 6.8, 6.8, 2.8$ Hz), 3.87 (dd, $J = 7.6, 6.4$ Hz), 3.89 (dd, $J = 10.4, 8.0$ Hz), 3.98 (dd, $J = 10.0, 2.8$ Hz), 4.02 (dd, $J = 8.8, 6.4$ Hz), 4.03 (dd, $J = 8.8, 2.4$ Hz), 4.11 (dd, $J = 7.6, 6.8$ Hz), 4.16 (ddd, $J = 6.4, 6.4, 2.4$ Hz), 4.15-4.20 (m), 4.32 (dd, $J = 10.4, 5.2$ Hz), 4.62 (s), 4.63 (d, $J = 12.4$ Hz), 4.65 (d, $J = 6.8$ Hz), 4.73 (d, $J = 12.4$ Hz), 4.78 (d, $J = 6.8$ Hz), 5.61 (s), 5.67 (d, $J = 3.2$ Hz), 7.28-7.41 (m), 7.49-7.51 (m); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 22.6, 25.0, 25.7, 26.3, 27.2, 27.4, 28.95, 29.02, 31.7, 34.1, 56.0, 65.9, 67.3, 68.4, 68.5, 70.8, 71.7, 75.6, 76.2, 76.7, 78.0, 79.1, 96.8, 100.2, 101.6, 109.6, 110.2, 126.1, 127.7, 128.2, 128.3, 129.0, 137.3, 137.7, 173.1. MS (FAB) m/z (%): 795 ($\text{M}+\text{Na}^+$, 14), 91 (100); HRMS (FAB) calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{60}\text{O}_{13}\text{Na}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$): 795.3932; found: 795.3943.

20

30

【0 2 1 1】

(4) 上記(3)で得た化合物0.219 gを、製造例1(4)と同様に処理して、化合物(1, 2:3, 4-ジ- O -イソプロピリデン-5- O -メトキシメチル- D -グルシトール-6-イル 2- O -オクタノイル- β - D -マンノピラノシド) 0.150 gを得た。収率90%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

$[\alpha]_{25\text{D}} -6.52$ (c 1.00, CHCl_3); IR (neat) cm^{-1} : 3418, 1744, 1250; ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 0.83 (t, $J = 6.8$ Hz), 1.22-1.26 (m), 1.28 (s), 1.31 (s), 1.32 (s), 1.33 (s), 1.56 (tt, $J = 7.6, 7.2$ Hz), 2.31 (t, $J = 7.2$ Hz), 3.21 (ddd, $J = 9.2, 6.4, 2.4$ Hz), 3.30 (s), 3.44 (dd, $J = 9.2, 9.2$ Hz), 3.55 (dd, $J = 10.4, 6.4$ Hz), 3.58 (dd, $J = 9.2, 3.6$ Hz), 3.63 (dd, $J = 11.6, 6.4$ Hz), 3.75 (ddd, $J = 6.4, 6.0, 3.2$ Hz), 3.82 (dd, $J = 7.2, 7.2$ Hz), 3.84 (dd, $J = 11.6, 2.4$ Hz), 3.96 (dd, $J = 7.2, 2.4$ Hz), 3.98 (dd, $J = 7.6, 6.8$ Hz), 3.98 (dd, $J = 6.8, 6.0$ Hz), 4.19 (dd, $J = 10.4, 3.2$ Hz), 4.16 (ddd, $J = 7.6, 7.2, 2.4$ Hz), 4.57 (d, $J = 6.8$ Hz), 4.60 (d, $J = 0.8$ Hz), 4.75 (d, $J = 6.8$ Hz), 5.28 (dd, $J = 3.6, 0.8$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 14.4, 23.7, 26.0, 26.1, 26.6, 27.5, 27.7, 30.2, 32.9, 35.1, 56.4, 63.0, 67.0, 69.0, 71.1, 72.9, 73.5, 77.0, 77.9, 78.0, 78.5, 79.6, 97.8, 100.8, 110.6, 111.0, 175.1. MS (FAB) m/z (%): 617 ($\text{M}+\text{Na}^+$, 33), 55 (100); HRMS (FA

40

50

B) calcd for $C_{28}H_{50}O_{13}Na$ (M+Na⁺): 617.3149; found: 617.3171.

【0212】

(5) 上記(4)で得た化合物130mgを、製造例1(5)と同様に処理して、化合物(1, 2:3, 4-ジ-オ-イソプロピリデン-5-オ-メトキシメチル-D-グルシトール-6-イル 3, 4, 6-トリ-オ-ヘキサノイル-2-オ-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド) 101mgを得た。収率51%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

[α]_D²⁵ -4.47 (c 0.96, CHCl₃); IR (neat) cm⁻¹: 1748, 1246; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.86-0.92 (m, 12H, CH₃), 1.23-1.32 (m, 20H, CH₂), 1.38 (s), 1.39 (s), 1.42 (s), 1.43 (s), 1.50-1.67 (m), 2.18 (dt, J = 15.2, 7.6 Hz), 2.22 (dt, J = 15.2, 7.6 Hz), 2.23 (dt, J = 15.6, 7.6 Hz), 2.29 (dt, J = 15.6, 7.6 Hz), 2.33 (t, J = 7.6 Hz), 2.40 (dt, J = 16.0, 8.0 Hz), 2.44 (dt, J = 16.0, 8.0 Hz), 3.36 (s), 3.62 (dd, J = 10.4, 6.8 Hz), 3.66 (ddd, J = 9.6, 5.6, 2.4 Hz), 3.80 (ddd, J = 6.8, 6.8, 3.2 Hz), 3.88 (dd, J = 7.6, 7.6 Hz), 3.96 (dd, J = 7.6, 6.4 Hz), 4.01 (dd, J = 8.4, 6.8 Hz), 4.01 (dd, J = 8.4, 4.8 Hz), 4.14-4.20 (m), 4.24 (dd, J = 12.4, 5.6 Hz), 4.64 (d, J = 6.8 Hz), 4.68 (s), 4.75 (d, J = 6.8 Hz), 5.06 (dd, J = 10.4, 2.8 Hz), 5.27 (dd, J = 12.4, 9.6 Hz), 5.51 (d, J = 2.8 Hz); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 13.8, 13.9, 14.0, 22.2, 22.3, 22.6, 24.3, 24.43, 24.48, 25.0, 25.6, 26.3, 27.1, 27.4, 28.98, 29.03, 31.2, 31.3, 31.7, 33.94, 33.97, 34.0, 34.1, 55.9, 62.4, 65.78, 65.84, 68.4, 70.5, 70.9, 72.6, 76.1, 76.6, 77.3, 78.9, 96.7, 99.2, 109.6, 110.2, 172.3, 172.7, 172.9, 173.4. MS (FAB) m/z (%): 911 (M+Na⁺, 19), 99 (100); HRMS (FAB) calcd for $C_{46}H_{80}O_{16}Na$ (M+Na⁺): 911.5344; found: 911.5341.

【0213】

(6) 上記(5)で得た化合物83mgを、製造例1(6)と同様に処理して、化合物(D-グルシトール-6-イル 3, 4, 6-トリ-オ-ヘキサノイル-2-オ-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド) 47mgを得た。収率67%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

[α]_D²⁵ -4.85 (c 1.01, CHCl₃); IR (neat) cm⁻¹: 3391, 1748, 1246; ¹H NMR (700 MHz, CD₃OD) δ: 0.89-0.93 (m), 1.24-1.42 (m), 1.52-1.59 (m), 1.62-1.70 (m), 2.19 (dt, J = 14.4, 7.6 Hz), 2.21 (dt, J = 14.4, 7.6 Hz), 2.27 (dt, J = 15.8, 7.4 Hz), 2.31 (dt, J = 15.8, 7.4 Hz), 2.34 (dt, J = 15.6, 8.1 Hz), 2.37 (dt, J = 15.6, 8.1 Hz), 2.40 (dt, J = 15.4, 7.2 Hz), 2.47 (dt, J = 15.4, 7.2 Hz), 3.57 (dd, J = 8.8, 2.0 Hz), 3.58 (dd, J = 11.8, 6.0 Hz), 3.66 (dd, J = 10.6, 2.8 Hz), 3.67 (dd, J = 11.8, 6.0 Hz), 3.74 (ddd, J = 6.0, 6.0, 4.8 Hz), 3.80 (ddd, J = 8.8, 6.4, 2.8 Hz), 3.82 (ddd, J = 9.8, 4.2, 2.2 Hz), 3.83 (dd, J = 4.8, 2.0 Hz), 4.10 (dd, J = 10.6, 6.4 Hz), 4.14 (dd, J = 12.2, 2.2 Hz), 4.28 (dd, J = 12.2, 4.2 Hz), 4.91 (d, J = 0.8 Hz), 5.16 (dd, J = 10.0, 3.2 Hz), 5.29 (dd, J = 10.0, 9.8 Hz), 5.50 (dd, J = 3.2, 0.8 Hz); ¹³C NMR (175 MHz, CD₃OD) δ: 14.2, 14.3, 14.5, 23.36, 23.38, 23.42, 23.8, 25.5, 25.60, 25.62, 26.4, 30.2, 30.3, 32.3, 32.4, 32.5, 33.0, 34.8, 34.9, 35.0, 35.2, 63.1, 64.2, 66.8, 70.5, 70.6, 71.7, 72.7, 73.37, 73.39, 73.5, 75.1, 100.6, 173.77, 173.84, 174.8, 175.0. MS (FAB) m/z (%): 787 (M+Na⁺, 4), 99 (100); HRMS (FAB) calcd for $C_{38}H_{68}O_{15}Na$ (M+Na⁺): 787.4456; found: 787.4442.

【0214】

製造例19

(1) 参考例1のマンノシルスルフォキシド化合物0.500gおよびアルコール体(4-オ-tert-ブチルジメチルシリル-2, 3:5, 6-ジ-オ-イソプロピリデン-L-グルシトール) 0.384gとを用い、製造例1(1)と同様に処理して、化合物(4-オ-tert-ブチルジメチルシリル-2, 3:5, 6-ジ-オ-イソプロピリデン-L-グルシトール-1-イル 3-オ-ベンジル-4, 6-オ-ベンジリデン-2-

Ｏ－ｐ－メトキシベンジル－β－Ｄ－マンノピラノシド） 0.424 gを得た。収率 59 %

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

[α]_D25D -54.8 (c 1.13, CHCl₃); IR (neat) cm⁻¹: 1250; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 0.12 (s), 0.13 (s), 0.91 (s), 1.33 (s), 1.38 (s), 1.41 (s), 1.42 (s), 3.32 (ddd, J = 10.3, 9.7, 4.9 Hz), 3.58 (dd, J = 9.7, 3.5 Hz), 3.62 (dd, J = 10.9, 7.2 Hz), 3.78 (dd, J = 8.1, 4.0 Hz), 3.80 (s), 3.90 (dd, J = 8.1, 8.0 Hz), 3.91 (dd, J = 8.6, 4.0 Hz), 3.92 (dd, J = 10.3, 10.3 Hz), 3.99 (d, J = 3.5 Hz), 4.00 (dd, J = 8.1, 4.9 Hz), 4.07 (dd, J = 10.9, 2.9 Hz), 4.12 (ddd, J = 8.6, 8.0, 4.9 Hz), 4.19 (dd, J = 9.7, 9.7 Hz), 4.23 (ddd, J = 8.1, 7.2, 2.9 Hz), 4.29 (dd, J = 10.3, 4.9 Hz), 4.57 (s), 4.57 (d, J = 12.6 Hz), 4.67 (d, J = 12.6 Hz), 4.81 (d, J = 11.8 Hz), 4.91 (d, J = 11.8 Hz), 5.61 (s), 6.83-6.86 (m), 7.25-7.32 (m), 7.33-7.40 (m), 7.49-7.51 (m); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: -4.12, -3.92, 18.3, 25.1, 26.0, 26.5, 26.9, 27.3, 55.2, 66.1, 67.7, 68.5, 70.9, 72.22, 72.24, 74.3, 75.3, 76.3, 76.7, 77.7, 78.6, 79.8, 101.4, 102.4, 108.5, 109.3, 113.5, 126.0, 127.50, 127.52, 128.2, 128.3, 128.8, 130.1, 130.6, 137.5, 138.3, 159.1. MS (FAB) m/z (%): 859 (M+Na⁺, 10), 73 (100); HRMS (FAB) calcd for C₄₆H₆₄O₁₂SiNa (M+Na⁺): 859.4065; found: 859.4092.

【0215】

(2) 上記(1)で得た化合物 402 mgを、製造例1(2)と同様に処理して、化合物(4-*O*-tert-ブチルジメチルシリル-2,3:5,6-*O*-イソプロピリデン-*L*-グルシトール-1-イル 3-*O*-ベンジル-4,6-*O*-ベンジリデン-β-*D*-マンノピラノシド) 295 mgを得た。収率 86 %

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

[α]_D25D -12.8 (c 1.07, CHCl₃); IR (neat) cm⁻¹: 3483, 1254; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.10 (s), 0.13 (s), 0.90 (s), 1.32 (s), 1.38 (s), 1.39 (s), 1.42 (s), 2.55 (brs), 3.34 (ddd, J = 10.0, 9.6, 4.8 Hz), 3.64 (dd, J = 9.6, 3.2 Hz), 3.68 (dd, J = 10.4, 7.2 Hz), 3.71 (dd, J = 8.0, 4.0 Hz), 3.88 (dd, J = 10.0, 7.6 Hz), 3.88 (dd, J = 10.0, 10.0 Hz), 3.90 (dd, J = 7.6, 4.0 Hz), 4.31 (dd, J = 10.0, 4.8 Hz), 4.04 (dd, J = 10.4, 3.6 Hz), 4.10 (ddd, J = 7.6, 7.6, 4.8 Hz), 4.16 (dd, J = 9.6, 9.6 Hz), 4.18 (dd, J = 3.2, 0.9 Hz), 4.21 (ddd, J = 8.0, 7.2, 3.6 Hz), 4.31 (dd, J = 10.0, 4.8 Hz), 4.61 (d, J = 0.9 Hz), 4.78 (d, J = 12.4 Hz), 4.86 (d, J = 12.4 Hz), 5.61 (s), 7.24-7.41 (m), 7.49-7.51 (m); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: -4.27, -3.99, 18.3, 25.1, 26.0, 26.4, 26.9, 27.1, 66.1, 67.0, 68.6, 69.7, 70.7, 72.4, 76.0, 76.5, 78.4, 80.1, 100.4, 101.5, 108.6, 109.3, 126.0, 127.8, 127.9, 128.2, 128.4, 128.9, 137.4, 138.0. MS (FAB) m/z (%): 739 (M+Na⁺, 100), 73 (100); HRMS (FAB) calcd for C₃₈H₅₆O₁₁SiNa (M+Na⁺): 739.3490; found: 739.3505.

【0216】

(3) 上記(2)で得た化合物 275 mgを、製造例1(3)と同様に処理して、化合物(4-*O*-tert-ブチルジメチルシリル-2,3:5,6-*O*-イソプロピリデン-*L*-グルシトール-1-イル 3-*O*-ベンジル-4,6-*O*-ベンジリデン-2-*O*-オクタノイル-β-*D*-マンノピラノシド) 313 mgを得た。収率 97 %

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

[α]_D25D -43.8 (c 0.97, CHCl₃); IR (neat) cm⁻¹: 1744, 1254; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.09 (s), 0.13 (s), 0.87 (t, J = 6.8 Hz), 0.90 (s), 1.24-1.29 (m), 1.32 (s), 1.34 (s), 1.39 (s), 1.41 (s), 1.16 (tt, J = 7.6, 7.6 Hz), 2.44 (t, J = 7.6 Hz), 3.38 (ddd, J = 9.6, 9.6, 4.8 Hz), 3.68 (dd, J = 10.4, 5.6 Hz), 3.72 (dd, J = 9.6, 3.2 Hz), 3.79 (dd, J = 9.2, 6.0 Hz), 3.86 (dd, J = 8.4, 6.0 Hz), 3.89 (dd, J = 6.0, 6.0 Hz), 3.89 (dd, J = 10.4, 9.6 Hz), 3.96 (dd, J = 8.4, 4.4 Hz), 3.97 (dd, J = 9.6, 9.6 Hz), 3.98 (dd, J = 10.4, 9.2 Hz), 4.10 (ddd, J = 6.0, 6.0, 4.

4 Hz), 4.12 (ddd, $J = 9.2, 9.2, 5.6$ Hz), 4.32 (dd, $J = 10.4, 4.8$ Hz), 4.63 (d, $J = 12.4$ Hz), 4.71 (s), 4.74 (d, $J = 12.4$ Hz), 5.61 (s), 5.70 (dd, $J = 3.2$ Hz), 7.27-7.41 (m), 7.49-7.52 (m); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : -4.18, -4.03, 14.1, 18.3, 22.6, 24.9, 25.1, 26.0, 26.5, 26.9, 27.0, 28.96, 29.03, 31.7, 34.1, 66.0, 67.4, 68.3, 68.5, 70.4, 71.5, 72.1, 75.7, 75.9, 76.8, 77.9, 79.9, 99.7, 101.5, 108.4, 109.2, 126.1, 127.67, 127.71, 128.2, 128.3, 128.9, 137.3, 137.7, 173.0. MS (FAB) m/z (%): 865 ($\text{M}+\text{Na}^+$, 12), 57 (100); HRMS (FAB) calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{70}\text{O}_{12}\text{SiNa}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$): 865.4534; found: 865.4508.

【0217】

(4) 上記(3)で得た化合物 278 mg を、製造例 1 (4)と同様に処理して、化合物 (4-O-t e r t -ブチルジメチルシリル-2, 3: 5, 6-ジ-O-イソプロピリデン-L-グルシトール-1-イル 2-O-オクタノイル- β -D-マンノピラノシド) 142 mg を得た。

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

$[\alpha]_{25\text{D}} -25.4$ (c 1.04, CHCl_3); IR (neat) cm^{-1} : 3402, 1743, 1254; ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 0.10 (s), 0.13 (s), 0.89 (t, $J = 8.0$ Hz), 0.91 (s), 1.30-1.38 (m), 1.297 (s), 1.303 (s), 1.34 (s), 1.38 (s), 1.62 (ddt, $J = 7.6, 7.6, 7.2$ Hz), 2.34 (t, $J = 16.0, 7.6$ Hz), 2.39 (t, $J = 16.0, 7.6$ Hz), 3.25 (ddd, $J = 9.6, 5.6, 2.4$ Hz), 3.48 (dd, $J = 9.6, 9.6$ Hz), 3.62 (dd, $J = 9.6, 3.2$ Hz), 3.68 (dd, $J = 12.8, 5.6$ Hz), 3.69 (dd, $J = 10.8, 5.6$ Hz), 3.86-3.95 (m), 4.10-4.17 (m), 3.98 (dd, $J = 10.8, 4.8$ Hz), 4.10-4.17 (m), 4.68 (s), 5.34 (dd, $J = 3.2$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : -3.66, -3.53, 14.4, 19.2, 23.7, 25.3, 26.0, 26.6, 26.9, 27.4, 27.4, 30.21, 30.23, 32.9, 35.1, 62.9, 66.6, 69.0, 70.9, 72.6, 72.7, 73.6, 76.7, 78.6, 78.7, 81.4, 100.5, 109.5, 110.3, 174.8. MS (FAB) m/z (%): 687 ($\text{M}+\text{Na}^+$, 100), 687 (100); HRMS (FAB) calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{60}\text{O}_{12}\text{SiNa}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$): 687.3752; found: 687.3741.

【0218】

(5) 上記(4)で得た化合物 122 mg を、製造例 1 (5)と同様に処理して、化合物 (4-O-t e r t -ブチルジメチルシリル-2, 3: 5, 6-ジ-O-イソプロピリデン-L-グルシトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル- β -D-マンノピラノシド) 170 mg を得た。

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

$[\alpha]_{25\text{D}} -23.5$ (c 1.08, CHCl_3); IR (neat) cm^{-1} : 1748, 1250; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.07 (s), 0.11 (s), 0.86-0.92 (m), 0.89 (s), 1.24-1.33 (m), 1.31 (s), 1.38 (s), 1.40 (s), 1.51-1.68 (m), 2.17 (dt), 2.22 (dt, $J = 16.0, 7.6$ Hz), 2.23 (dt, $J = 15.6, 8.0$ Hz), 2.28 (dt, $J = 15.6, 8.0$ Hz), 2.33 (dt, $J = 14.0, 7.2$ Hz), 2.34 (dt, $J = 14.0, 7.2$ Hz), 2.39 (dt, $J = 16.0, 7.6$ Hz), 2.44 (dt, $J = 16.0, 7.6$ Hz), 3.65 (ddd, $J = 10.0, 5.6, 2.4$ Hz), 3.62 (dd, $J = 11.2, 6.0$ Hz), 3.77 (dd, $J = 8.0, 4.0$ Hz), 3.83 (dd, $J = 6.4, 4.4$ Hz), 3.88 (dd, $J = 7.2, 6.4$ Hz), 3.95 (dd, $J = 11.2, 4.8$ Hz), 3.98 (dd, $J = 8.0, 6.4$ Hz), 4.08 (ddd, $J = 7.2, 6.0, 4.8$ Hz), 4.14 (ddd, $J = 6.4, 4.4, 4.0$ Hz), 4.17 (dd, $J = 12.0, 2.4$ Hz), 4.24 (dd, $J = 12.0, 5.6$ Hz), 4.79 (d, $J = 0.8$ Hz), 5.06 (dd, $J = 10.0, 3.6$ Hz), 5.26 (dd, $J = 10.0, 10.0$ Hz), 5.52 (dd, $J = 3.6, 0.8$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : -4.21, -4.03, 13.8, 13.9, 14.1, 18.3, 22.2, 22.3, 22.6, 24.2, 24.4, 24.5, 25.0, 25.1, 26.0, 26.4, 26.9, 27.0, 28.98, 29.04, 31.2, 31.3, 31.7, 33.9, 34.0, 62.4, 65.8, 66.1, 68.4, 70.3, 71.0, 72.2, 72.6, 75.8, 76.8, 80.1, 98.5, 108.5, 109.3, 172.7, 172.9, 173.4. MS (FAB) m/z (%): 981 ($\text{M}+\text{Na}^+$, 3), 99 (100); HRMS (FAB) calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{90}\text{O}_{15}\text{SiNa}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$): 981.5947; found: 981.5958.

【0219】

(6) 上記(5)で得た化合物 112 mg を、製造例 1 (6)と同様に処理して、L-

グルシトールー１－イル ３，４，６－トリ－Ｏ－ヘキサノイルー２－Ｏ－オクタノイルーβ－D－マンノピラノシド 63.0 mg を得た。収率 71 %

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

[α]_D²⁵ -15.5 (c 0.55, CHCl₃); IR (neat) cm⁻¹: 3418, 1744, 1246; ¹H NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 0.890 (t), 0.895 (t), 0.91 (t), 0.92 (t), 1.22-1.40 (m), 1.51-1.60 (m), 1.61-1.70 (m), 2.18 (dt, J = 14.9, 7.5 Hz), 2.11 (dt, J = 14.9, 7.5 Hz), 2.26 (dt, J = 15.8, 7.4 Hz), 2.31 (dt, J = 15.8, 7.4 Hz), 2.33 (dt, J = 15.5, 7.5 Hz), 2.37 (dt, J = 15.5, 7.5 Hz), 2.39 (dt, J = 15.5, 7.2 Hz), 2.47 (dt, J = 15.5, 7.2 Hz), 3.60 (dd, J = 6.0, 2.1 Hz), 3.63 (dd, J = 11.2, 8.1 Hz), 3.66 (dd, J = 10.6, 6.6 Hz), 3.67 (ddd, J = 8.1, 6.0, 3.5 Hz), 3.76 (dd, J = 11.2, 3.5 Hz), 3.78 (dd, J = 4.6, 2.1 Hz), 3.82 (ddd, J = 10.0, 4.3, 2.0 Hz), 3.89 (ddd, J = 6.6, 4.6, 4.6 Hz), 3.97 (dd, J = 10.6, 4.6 Hz), 4.14 (dd, J = 12.4, 2.0 Hz), 4.28 (dd, J = 12.4, 4.3 Hz), 4.91 (d, J = 0.9 Hz), 5.16 (dd, J = 10.1, 3.2 Hz), 5.29 (dd, J = 10.1, 10.0 Hz), 5.49 (dd, J = 3.2, 0.9 Hz); ¹³C NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 14.2, 14.3, 14.5, 23.37, 23.39, 23.43, 23.8, 25.5, 25.58, 25.62, 26.4, 30.2, 30.3, 32.3, 32.4, 32.5, 33.0, 34.8, 34.9, 35.0, 35.2, 63.0, 64.8, 66.8, 70.5, 71.0, 72.66, 72.68, 73.0, 73.4, 73.57, 73.65, 100.3, 173.7, 173.8, 174.7, 175.0

MS (FAB) m/z (%): 787 (M+Na⁺, 100), 787 (100); HRMS (FAB) calcd for C₃₈H₆₈O₁₅Na (M+Na⁺): 787.4456; found: 787.4432.

【0220】

製造例 20

(1) 参考例 1 のマンノシルスルフォキシド化合物 0.529 g およびアルコール体 (2, 3: 4, 5-ジ-Ｏ-イソプロピリデン-Ｌ-アラビニトール) 0.252 g とを用い、製造例 1 (1) と同様に処理して、化合物 (2, 3: 4, 5-ジ-Ｏ-イソプロピリデン-Ｌ-アラビニトールー１－イル ３-Ｏ-ベンジル-４, 6-Ｏ-ベンジリデン-２-Ｏ-p-メトキシベンジル-β-D-マンノピラノシド) 0.380 g を得た。収率 61 %

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

[α]_D²⁵ -50.8 (c 0.88, CHCl₃); IR (neat) cm⁻¹: 1250; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 1.32 (s), 1.33 (s), 1.37 (s), 1.42 (s), 3.32 (ddd, J = 10.3, 9.5, 4.9 Hz), 3.56 (dd, J = 9.8, 2.9 Hz), 3.80 (s), 3.878 (dd, J = 9.2, 2.6 Hz), 3.880 (dd, J = 13.2, 4.1 Hz), 3.92 (dd, J = 10.4, 10.3 Hz), 3.95 (d, J = 2.9 Hz), 3.98 (dd, J = 8.3, 4.3 Hz), 4.04 (dd, J = 13.2, 3.5 Hz), 4.06 (ddd, J = 4.1, 3.5, 2.6 Hz), 4.08 (dd, J = 9.2, 6.0, 4.3 Hz), 4.13 (dd, J = 8.3, 6.0 Hz), 4.19 (dd, J = 9.8, 9.5 Hz), 4.28 (dd, J = 10.4, 4.9 Hz), 4.57 (s), 4.59 (d, J = 12.6 Hz), 4.69 (d, J = 12.6 Hz), 4.81 (d, J = 11.7 Hz), 4.91 (d, J = 11.7 Hz), 5.61 (s), 6.85-6.87 (m), 7.25-7.31 (m), 7.33-7.40 (m), 7.48-7.50 (m); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 25.2, 26.8, 26.97, 27.05, 29.3, 55.2, 67.5, 67.6, 68.4, 68.6, 72.4, 74.3, 75.3, 77.8, 78.6, 79.5, 101.4, 102.6, 109.3, 109.7, 113.5, 126.0, 127.5, 128.2, 128.3, 128.8, 130.1, 130.5, 137.6, 138.3, 159.2. MS (FAB) m/z (%): 715 (M+Na⁺, 22), 121 (100); HRMS (FAB) calcd for C₃₉H₄₈O₁₁Na (M+Na⁺): 715.3094; found: 715.3091.

【0221】

(2) 上記 (1) で得た化合物 356 mg を、製造例 1 (2) と同様に処理して、化合物 (2, 3: 4, 5-ジ-Ｏ-イソプロピリデン-Ｌ-アラビニトールー１－イル ３-Ｏ-ベンジル-４, 6-Ｏ-ベンジリデン-β-D-マンノピラノシド) 259 mg を得た。収率 86 %

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

[α]_D²⁵ -19.8 (c 1.11, CHCl₃); IR (neat) cm⁻¹: 3480, 1246 (C-O); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 1.33 (s), 1.37 (s), 1.41 (s), 2.26 (brs), 3.35 (ddd, J = 10.0, 9.2,

4.8 Hz), 3.62 (dd, $J = 9.6, 3.2$ Hz), 3.81 (dd, $J = 8.0, 8.0$ Hz), 3.88 (dd, $J = 10.4, 10.0$ Hz), 3.89 (dd, $J = 11.6, 3.2$ Hz), 3.96 (dd, $J = 8.4, 4.8$ Hz), 4.01 (dd, $J = 11.6, 4.0$ Hz), 4.07 (ddd, $J = 8.0, 8.0, 4.8$ Hz), 4.11 (dd, $J = 8.4, 8.0$ Hz), 4.14 (ddd, $J = 8.0, 4.0, 3.2$ Hz), 4.15 (d, $J = 3.2$ Hz), 4.16 (dd, $J = 9.6, 9.2$ Hz), 4.31 (dd, $J = 10.4, 4.8$ Hz), 4.61 (s), 4.78 (d, $J = 12.8$ Hz), 4.86 (d, $J = 12.8$ Hz), 5.60 (s), 7.28-7.41 (m), 7.48-7.51 (m); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 25.2, 26.7, 26.96, 26.99, 67.0, 67.6, 68.6, 68.9, 69.9, 72.5, 76.5, 77.1, 77.6, 78.4, 79.3, 100.6, 101.5, 109.7, 109.8, 126.0, 127.8, 127.9, 128.2, 128.4, 128.9, 137.5, 138.0. MS (FAB) m/z (%): 595 ($\text{M}+\text{Na}^+$, 7), 73 (100); HRMS (FAB) calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{O}_{10}\text{Na}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$): 595.2519; found: 595.2548.

10

【0222】

(3) 上記(2)で得た化合物232mgを、製造例1(3)と同様に処理して、化合物(2, 3:4, 5-ジ- O -イソプロピリデン- L -アラビニトール-1-イル 3- O -ベンジル-4, 6- O -ベンジリデン-2- O -オクタノイル- β - D -マンノピラノシド)285mgを得た。

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} -43.7$ (c 1.25, CHCl_3); IR (neat) cm^{-1} : 1744, 1250; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.87 (t, $J = 6.4$ Hz), 1.24-1.31 (m), 1.33 (s), 1.37 (s), 1.386 (s), 1.389 (s), 1.66 (tdd, $J = 7.2, 6.8, 6.8$ Hz), 2.44 (t, $J = 6.8$ Hz), 2.45 (t, $J = 6.8$ Hz), 3.37 (ddd, $J = 10.6, 9.6, 4.8$ Hz), 3.70 (dd, $J = 10.0, 3.2$ Hz), 3.85 (dd, $J = 8.0, 8.0$ Hz), 3.88 (dd, $J = 10.4, 10.0$ Hz), 3.89 (dd, $J = 11.2, 4.0$ Hz), 3.96 (dd, $J = 8.4, 4.4$ Hz), 3.98 (dd, $J = 11.2, 4.4$ Hz), 4.01 (dt, $J = 8.0, 4.4, 4.0$ Hz), 4.05 (ddd, $J = 8.0, 6.0, 4.4$ Hz), 4.11 (dd, $J = 8.4, 6.0$ Hz), 4.13 (dd, $J = 10.0, 9.6$ Hz), 4.31 (dd, $J = 10.4, 4.8$ Hz), 4.63 (d, $J = 12.4$ Hz), 4.71 (s), 4.73 (d, $J = 12.4$ Hz), 5.61 (s), 5.70 (d, $J = 3.2$ Hz), 7.27-7.41 (m), 7.49-7.51 (m); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 14.1, 22.6, 25.0, 25.3, 26.6, 26.8, 27.0, 28.95, 29.03, 31.7, 34.1, 67.2, 67.5, 68.4, 68.5, 71.6, 75.5, 76.5, 77.1, 78.0, 79.4, 100.0, 101.5, 109.5, 109.6, 126.1, 127.71, 127.75, 128.2, 128.3, 128.9, 137.4, 137.7, 173.1. MS (FAB) m/z (%): 721 ($\text{M}+\text{Na}^+$, 3), 91 (100); HRMS (FAB) calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{54}\text{O}_{11}\text{Na}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$): 721.3564; found: 721.3592.

20

30

【0223】

(4) 上記(3)で得た化合物253mgを、製造例1(4)と同様に処理して、化合物(2, 3:4, 5-ジ- O -イソプロピリデン- L -アラビニトール-1-イル 2- O -オクタノイル- β - D -マンノピラノシド)169mgを得た。

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} -36.9$ (c 1.04, CHCl_3); IR (neat) cm^{-1} : 3437, 1744, 1250; ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 0.90 (t, $J = 7.2$ Hz), 1.31-1.38 (m), 1.31 (s), 1.34 (s), 1.36 (s), 1.38 (s), 1.62 (ddt, $J = 7.6, 7.2, 6.4$ Hz), 2.35 (dt, $J = 16.0, 7.2$ Hz), 2.40 (dt, $J = 16.0, 7.6$ Hz), 3.25 (ddd, $J = 8.8, 6.4, 2.4$ Hz), 3.49 (dd, $J = 9.6, 8.8$ Hz), 3.64 (dd, $J = 9.6, 3.6$ Hz), 3.69 (dd, $J = 11.6, 6.4$ Hz), 3.83 (dd, $J = 12.4, 4.4$ Hz), 3.90 (dd, $J = 7.6, 4.8$ Hz), 3.90 (dd, $J = 11.6, 2.4$ Hz), 3.90 (dd, $J = 7.6, 6.4$ Hz), 3.97 (dd, $J = 12.4, 3.6$ Hz), 3.97 (ddd, $J = 7.6, 4.4, 3.6$ Hz), 4.06 (dd, $J = 7.6, 6.4$ Hz), 4.10 (ddd, $J = 6.4, 6.4, 4.8$ Hz), 4.71 (d, $J = 1.2$ Hz), 5.38 (dd, $J = 3.6, 1.2$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 14.4, 23.7, 25.5, 26.0, 27.1, 27.32, 27.35, 30.17, 30.20, 32.9, 35.1, 63.0, 67.9, 69.0, 69.6, 72.8, 73.5, 78.2, 78.6, 80.5, 100.8, 110.6, 110.8, 175.0. MS (FAB) m/z (%): 543 ($\text{M}+\text{Na}^+$, 100), 543 (100); HRMS (FAB) calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{O}_{11}\text{Na}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$): 543.2781; found: 543.2805.

40

【0224】

(5) 上記(4)で得た化合物147mgを、製造例1(5)と同様に処理して、化合

50

物 (2, 3 : 4, 5-ジ-オ-イソプロピリデン- α -アラビニトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-オ-ヘキサノイル-2- α -オクタノイル- β -D-マンノピラノシド) 220 mg を得た。

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

[α]_D25D -35.8 (c 1.27, CHCl₃); IR (neat) cm⁻¹: 1748, 1246; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.877 (t, J = 7.2 Hz), 0.882 (t, J = 7.2 Hz), 0.885 (t, J = 7.2 Hz), 0.90 (t, J = 7.2 Hz), 1.20-1.30 (m), 1.31 (s), 1.32 (s), 1.37 (s), 1.38 (s), 1.50-1.69 (m), 2.17 (dt, J = 15.6, 7.6 Hz), 2.22 (dt, J = 15.6, 7.6 Hz), 2.23 (dt, J = 14.8, 7.6 Hz), 2.28 (dt, J = 14.8, 7.6 Hz), 2.34 (t, J = 15.8, 6.8 Hz), 2.40 (dt, J = 15.6, 8.4 Hz), 2.44 (dt, J = 15.6, 8.0 Hz), 3.66 (ddd, J = 10.0, 5.6, 2.4 Hz), 3.85 (dd, J = 8.4, 8.0 Hz), 3.88 (dd, J = 12.4, 3.6 Hz), 3.95 (dd, J = 8.0, 4.0 Hz), 3.99 (dd, J = 12.4, 6.0 Hz), 4.01 (ddd, J = 8.0, 6.0, 3.6 Hz), 4.04 (ddd, J = 8.0, 6.0, 4.0 Hz), 4.10 (dd, J = 8.4, 6.0 Hz), 4.15 (dd, J = 12.0, 2.4 Hz), 4.23 (dd, J = 12.0, 5.6 Hz), 4.80 (d, J = 0.8 Hz), 5.05 (dd, J = 10.4, 3.2 Hz), 5.26 (dd, J = 10.4, 10.0 Hz), 5.54 (dd, J = 3.2, 0.8 Hz); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 13.8, 13.9, 14.1, 22.2, 22.3, 22.6, 24.3, 24.45, 24.48, 25.0, 25.3, 26.6, 26.7, 27.0, 28.95, 29.03, 31.2, 31.3, 31.7, 33.9, 34.0, 34.1, 62.5, 65.8, 67.4, 68.2, 68.4, 71.0, 72.5, 76.4, 77.01, 79.4, 99.0, 109.5, 109.6, 172.3, 172.6, 172.9, 173.4. MS (FAB) m/z (%): 837 (M+Na⁺, 8), 99 (100); HRMS (FAB) calcd for C₄₃H₇₄O₁₄Na (M+Na⁺): 837.4976; found: 837.4995.

【0225】

(6) 上記(5)で得た化合物192 mgを、製造例1(6)と同様に処理して、オ-イソプロピリデン- α -アラビニトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-オ-ヘキサノイル-2- α -オクタノイル- β -D-マンノピラノシド148 mgを得た。収率85%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

[α]_D25D -28.1 (c 1.15, CHCl₃); IR (neat) cm⁻¹: 3418, 1748, 1246; ¹H NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 0.90 (t, J = 7.2 Hz), 0.91 (t, J = 7.2 Hz), 0.92 (t, J = 6.9 Hz), 1.22-1.40 (m), 1.50-1.60 (m), 1.62-1.70 (m), 2.18 (dt, J = 15.2, 7.5 Hz), 2.21 (dt, J = 15.2, 7.5 Hz), 2.26 (dt, J = 15.8, 8.3 Hz), 2.31 (dt, J = 15.8, 7.2 Hz), 2.34 (dt, J = 16.0, 7.5 Hz), 2.37 (dt, J = 16.0, 7.2 Hz), 2.39 (dt, J = 15.2, 7.2 Hz), 2.46 (dt, J = 15.2, 7.2 Hz), 3.49 (dd, J = 8.0, 1.8 Hz), 3.60 (dd, J = 11.2, 6.0 Hz), 3.68 (ddd, J = 8.0, 6.0, 3.5 Hz), 3.72 (dd, J = 10.1, 6.3 Hz), 3.78 (dd, J = 11.2, 3.5 Hz), 3.83 (ddd, J = 10.0, 4.3, 2.3 Hz), 3.88 (dd, J = 10.21, 6.3 Hz), 4.00 (ddd, J = 6.3, 6.3, 1.8 Hz), 4.16 (dd, J = 12.3, 2.3 Hz), 4.27 (dd, J = 12.3, 4.3 Hz), 4.89 (d, J = 0.9 Hz), 5.16 (dd, J = 10.0, 3.2 Hz), 5.29 (dd, J = 10.0, 10.0 Hz), 5.46 (dd, J = 3.2, 0.9 Hz); ¹³C NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 14.2, 14.3, 14.5, 23.37, 23.39, 23.42, 23.8, 25.5, 25.60, 25.63, 26.3, 30.2, 30.3, 32.3, 32.5, 33.0, 34.8, 34.9, 35.0, 35.2, 63.0, 65.0, 66.8, 69.6, 70.4, 72.2, 72.4, 72.7, 72.9, 73.5, 100.0, 173.77, 173.84, 174.7, 175.0. MS (FAB) m/z (%): 757 (M+Na⁺, 100), 757 (100); HRMS (FAB) calcd for C₃₇H₆₆O₁₄Na (M+Na⁺): 757.4350; found: 757.4342.

【0226】

製造例21

(1) 参考例1のマンノシルスルフォキシド化合物0.700 gおよびアルコール体(1, 2 : 3, 4-ジ-オ-イソプロピリデン-リビトール) 0.252 gとを用い、製造例1(1)と同様に処理して、化合物(1, 2 : 3, 4-ジ-オ-イソプロピリデン-リビトール-5-イル 3-オ-ベンジル-4, 6- α -ベンジリデン-2- α -p-メトキシベンジル- β -D-マンノピラノシド) 0.395 gを得た。収率48%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

[α]_D25D -23.4 (c 1.18, CHCl₃); IR (neat) cm⁻¹: 1246; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ :

10

20

30

40

50

1.29 (s), 1.30 (s), 1.34 (s), 1.35 (s), 1.38 (s), 1.41 (s), 1.43 (s), 1.47 (s), 3.31 (ddd, J = 10.1, 10.1, 4.9 Hz), 3.32 (ddd, J = 10.1, 9.5, 5.2 Hz), 3.56 (dd, J = 9.8, 3.2 Hz), 3.57 (dd, J = 9.8, 3.2 Hz), 3.67 (dd, J = 11.5, 8.1 Hz), 3.77 (dd, J = 10.9, 4.9 Hz), 3.79 (s), 3.89 (dd, J = 8.6, 6.3 Hz), 3.899 (dd, J = 8.1, 4.9 Hz), 3.91 (dd, J = 3.2, 0.9 Hz), 3.91 (dd, J = 10.1, 10.1 Hz), 3.91 (dd, J = 10.6, 10.1 Hz), 3.98 (d, J = 3.2 Hz), 3.99 (dd, J = 6.3, 5.8 Hz), 4.01 (dd, J = 9.5, 4.6 Hz), 4.03 (ddd, J = 6.3, 6.3, 5.5 Hz), 4.04 (ddd, J = 9.5, 5.7, 4.9 Hz), 4.06 (dd, J = 8.6, 5.5 Hz), 4.07 (dd, J = 8.1, 5.7 Hz), 4.11 (dd, J = 10.9, 5.2 Hz), 4.18 (dd, J = 9.8, 9.5 Hz), 4.18 (dd, J = 10.1, 9.8 Hz), 4.24 (dd, J = 11.5, 2.9 Hz), 4.29 (dd, J = 10.1, 4.9 Hz), 4.30 (dd, J = 10.6, 5.2 Hz), 4.34 (ddd, J = 5.8, 5.2, 4.9 Hz), 4.41 (ddd, J = 8.1, 4.6, 2.9 Hz), 4.50 (d, J = 0.9 Hz), 4.58 (d, J = 12.3 Hz), 5.598 (s), 4.60 (d, J = 12.3 Hz), 4.90 (d, J = 12.3 Hz), 4.72 (d, J = 12.3 Hz), 4.78 (d, J = 11.7 Hz), 4.82 (d, J = 11.8 Hz), 4.88 (d, J = 11.7 Hz), 4.90 (d, J = 11.8 Hz), 5.59 (s), 5.599 (s), 6.81-6.84 (m), 7.23-7.28 (m), 7.31-7.40 (m), 7.47-7.49 (m); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 25.3, 25.42, 25.46, 25.53, 26.8, 27.8, 28.0, 67.6, 67.6, 67.8, 67.9, 68.1, 68.2, 68.6, 72.2, 72.3, 73.32, 73.38, 74.2, 74.3, 74.9, 75.4, 76.2, 77.5, 77.7, 78.0, 78.6, 101.4, 102.3, 102.5, 108.8, 108.9, 109.8, 113.5, 126.0, 127.5, 127.5, 128.2, 128.26, 128.28, 128.8, 130.2, 130.3, 130.5, 130.6, 159.2. MS (FAB) m/z (%): 716 (M+Na⁺, 19), 91 (100); HRMS (FAB) calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{O}_{11}\text{Na}$ (M+Na⁺): 715.3094; found: 715.3085.

【0 2 2 7】

(2) 上記(1)で得た化合物 373 mg を、製造例 1 (2)と同様に処理して、化合物 (1, 2 : 3, 4-ジ- α -イソプロピリデン-リビトール-5-イル 3- α -ベンジル-4, 6- α -ベンジリデン- β -D-マンノピラノシド) 258 mg を得た。収率 84 %

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

$[\alpha]_{25\text{D}} -5.93$ (c 1.03, CHCl_3); IR (neat) cm^{-1} : 3480, 1246; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 1.336 (s), 1.342 (s), 1.39 (s), 1.40 (s), 1.41 (s), 2.94 (brs), 3.350 (dd, J = 9.7, 9.7, 4.9 Hz), 3.351 (ddd, J = 9.7, 8.0, 4.9 Hz), 3.62 (dd, J = 8.1, 3.5 Hz), 3.63 (dd, J = 9.5, 3.2 Hz), 3.64 (dd, J = 10.6, 7.5 Hz), 3.85 (dd, J = 10.6, 4.9 Hz), 3.89 (dd, J = 10.3, 8.0 Hz), 3.90 (dd, J = 10.3, 9.7 Hz), 3.94 (dd, J = 10.1, 6.9 Hz), 3.95 (dd, J = 8.0, 8.0 Hz), 3.99 (dd, J = 10.6, 8.9 Hz), 4.00 (dd, J = 10.6, 6.9 Hz), 4.03 (dd, J = 9.2, 5.2 Hz), 4.10 (dd, J = 10.1, 5.2 Hz), 4.11 (ddd, J = 6.9, 6.9, 5.2 Hz), 4.11 (dd, J = 3.5, 0.9 Hz), 4.23 (ddd, J = 8.0, 5.2, 4.0 Hz), 4.14 (dd, J = 8.0, 4.0 Hz), 4.17 (dd, J = 3.2, 0.9 Hz), 4.17 (dd, J = 9.7, 9.5 Hz), 4.18 (dd, J = 10.6, 4.9 Hz), 4.19 (dd, J = 9.7, 8.1 Hz), 4.325 (dd, J = 10.3, 4.9 Hz), 4.338 (dd, J = 10.3, 4.9 Hz), 4.39 (ddd, J = 9.2, 8.9, 4.9 Hz), 4.40 (ddd, J = 10.6, 7.5, 4.9 Hz), 4.56 (d, J = 0.9 Hz), 4.62 (d, J = 0.9 Hz), 4.79 (d, J = 12.6 Hz), 4.80 (d, J = 12.4 Hz), 4.86 (d, J = 12.4 Hz), 4.87 (d, J = 12.6 Hz), 5.61 (s), 7.26-7.41 (m), 7.50-7.51 (m); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 25.35, 25.38, 25.41, 25.45, 26.79, 26.81, 27.8, 28.0, 66.9, 67.0, 67.2, 67.4, 67.9, 68.0, 68.60, 68.63, 69.9, 72.35, 72.41, 73.1, 73.2, 76.0, 76.4, 76.5, 77.8, 78.0, 78.33, 78.35, 100.1, 100.5, 101.5, 108.8, 108.9, 109.75, 109.81, 126.0, 127.7, 127.86, 127.89, 128.2, 128.4, 128.9, 137.5, 138.1. MS (FAB) m/z (%): 595 (M+Na⁺, 70), 91 (100); HRMS (FAB) calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{O}_{10}\text{Na}$ (M+Na⁺): 595.2519; found: 595.2530.

【0 2 2 8】

(3) 上記(2)で得た化合物 222 mg を、製造例 1 (3)と同様に処理して、化合物 (1, 2 : 3, 4-ジ- α -イソプロピリデン-リビトール-5-イル 3- α -ベン

ジルー 4, 6-*O*-ベンジリデン-2-*O*-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド) 279 mg を得た。

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

[α]_D²⁵ -47.7 (c 1.13, CHCl₃); IR (neat) cm⁻¹: 1744, 1246; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 0.87 (t, J = 6.4 Hz), 1.25-1.30 (m), 1.315 (s), 1.320 (s), 1.34 (s), 1.37 (s), 1.39 (s), 1.40 (s), 1.41 (s), 1.67 (dt, J = 14.6, 7.5 Hz), 2.45 (t, J = 7.5 Hz), 2.46 (t, J = 7.5 Hz), 3.39 (ddd, J = 8.6, 8.0, 4.9 Hz), 3.40 (ddd, J = 10.3, 9.7, 4.9 Hz), 3.71 (dd, J = 10.0, 3.2 Hz), 3.73 (dd, J = 9.8, 3.2 Hz), 3.78 (dd, J = 11.7, 7.7 Hz), 3.87 (dd, J = 10.9, 2.7 Hz), 3.90 (dd, J = 12.6, 10.3 Hz), 3.91 (dd, J = 8.0, 8.0 Hz), 3.97 (dd, J = 9.2, 6.0 Hz), 3.98 (dd, J = 10.9, 4.0 Hz), 4.00 (dd, J = 10.4, 5.5 Hz), 4.01 (dd, J = 10.3, 6.1 Hz), 4.04 (dd, J = 8.6, 4.0 Hz), 4.04 (dd, J = 9.8, 9.7 Hz), 4.05-4.11 (m), 4.07 (dd, J = 10.0, 8.6 Hz), 4.09-4.15 (m), 4.16 (dd, J = 11.7, 2.6 Hz), 4.31 (dd, J = 8.0, 4.9 Hz), 4.33 (dd, J = 12.6, 4.9 Hz), 4.34 (ddd, J = 8.6, 7.7, 2.6 Hz), 4.36 (ddd, J = 10.3, 4.0, 2.7 Hz), 4.63 (d, J = 12.3 Hz), 4.67 (d, J = 1.2 Hz), 4.74 (d, J = 12.3 Hz), 4.75 (d, J = 12.3 Hz), 4.80 (d, J = 1.2 Hz), 5.61 (s), 5.61 (s), 5.67 (dd, J = 3.5, 1.2 Hz), 5.72 (dd, J = 3.2, 1.2 Hz), 7.25-7.41 (m), 7.50-7.52 (m); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 14.1, 22.6, 25.0, 25.2, 25.42, 25.45, 25.51, 26.8, 27.5, 27.9, 28.95, 28.98, 29.01, 31.7, 34.1, 34.2, 67.3, 67.8, 67.9, 68.0, 68.1, 68.4, 68.48, 68.54, 71.5, 71.6, 73.4, 75.5, 75.6, 76.2, 77.6, 77.8, 77.9, 80.0, 99.6, 99.8, 101.50, 101.53, 108.9, 109.1, 109.59, 109.64, 126.1, 127.67, 127.70, 127.8, 128.2, 128.3, 128.9, 137.3, 137.65, 137.73, 173.2. MS (FAB) m/z (%): 721 (M+Na⁺, 4), 91 (100); HRMS (FAB) calcd for C₃₉H₅₄O₁₁Na (M+Na⁺): 721.3564; found: 721.3564.

(4) 上記 (3) で得た化合物 261 mg を、製造例 1 (4) と同様に処理して、化合物 (1, 2 : 3, 4-ジ-*O*-イソプロピリデン-リビトール-5-イル 2-*O*-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド) 115 mg を得た。収率 59 %

【0229】

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

[α]_D²⁵ -30.2 (c 0.81, CHCl₃); IR (neat) cm⁻¹: 3379, 1732, 1258; ¹H NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 0.90 (t, J = 6.9 Hz), 1.31-1.40 (m), 1.31 (s), 1.32 (s), 1.366 (s), 1.375 (s), 1.382 (s), 1.40 (s), 1.63 (dt, J = 14.4, 7.4 Hz), 2.360 (dt, J = 14.9, 7.5 Hz), 2.363 (dt, J = 14.9, 7.5 Hz), 2.390 (dt, J = 14.9, 7.5 Hz), 2.392 (dt, J = 14.9, 7.5 Hz), 3.25 (ddd, J = 9.5, 6.3, 2.3 Hz), 3.27 (ddd, J = 9.5, 6.3, 2.3 Hz), 3.50 (dd, J = 9.5, 9.5 Hz), 3.51 (dd, J = 10.0, 9.5 Hz), 3.634 (dd, J = 9.5, 3.5 Hz), 3.636 (dd, J = 10.0, 3.5 Hz), 3.70 (dd, J = 12.1, 6.3 Hz), 3.75 (dd, J = 11.5, 6.9 Hz), 3.82 (dd, J = 10.9, 4.3 Hz), 3.86 (dd, J = 8.6, 5.6 Hz), 3.87 (dd, J = 8.6, 5.8 Hz), 3.90 (dd, J = 12.1, 2.3 Hz), 4.01-4.09 (m), 4.01-4.09 (m), 4.03 (dd, J = 8.6, 5.6 Hz), 4.06 (dd, J = 12.3, 6.3 Hz), 4.10 (dd, J = 11.5, 3.2 Hz), 4.18 (ddd, J = 8.6, 5.6, 5.6 Hz), 4.22 (ddd, J = 8.6, 6.3 Hz), 4.32 (ddd, J = 12.3, 5.2, 3.2 Hz), 4.33 (ddd, J = 9.5, 6.9, 3.2 Hz), 4.70 (d, J = 1.2 Hz), 4.74 (d, J = 1.2 Hz), 5.36 (dd, J = 3.5, 1.2 Hz), 5.37 (dd, J = 3.5, 1.2 Hz); ¹³C NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 25.4, 25.5, 25.69, 25.71, 26.01, 26.03, 27.04, 27.06, 27.8, 28.0, 30.1, 30.2, 32.9, 35.1, 68.5, 68.8, 68.9, 69.0, 72.8, 72.9, 73.6, 74.8, 77.7, 78.2, 78.5, 78.6, 79.1, 79.2, 100.5, 100.6, 109.9, 110.1, 110.71, 110.73, 175.07, 175.12. MS (FAB) m/z (%): 543 (M+Na⁺, 12), 55 (100); HRMS (FAB) calcd for C₂₅H₄₄O₁₁Na (M+Na⁺): 543.2781; found: 543.2754.

【0230】

(5) 上記 (4) で得た化合物 94.0 mg を、製造例 1 (5) と同様に処理して、化合物 (1, 2 : 3, 4-ジ-*O*-イソプロピリデン-リビトール-5-イル 3, 4, 6

ートリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド) 141 mgを得た。収率95%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

[α]_D²⁵ -25.3 (c 1.15, CHCl₃); IR (neat) cm⁻¹: 1748 (COOR), 1246 (C-O); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 0.878 (t, J = 7.5 Hz), 0.883 (t, J = 7.2 Hz), 0.898 (t, J = 7.2 Hz), 1.21-1.33 (m), 1.31 (s), 1.33 (s), 1.335 (s), 1.37 (s), 1.389 (s), 1.394 (s), 1.42 (s), 1.51-1.69 (m), 2.19 (dt, J = 15.8, 8.3 Hz), 2.21 (dt, J = 15.8, 8.1 Hz), 2.25 (dt, J = 15.2, 7.5 Hz), 2.27 (dt, J = 15.5, 8.0 Hz), 2.32 (dt, J = 12.5, 7.7 Hz), 2.34 (dt, J = 12.5, 6.6 Hz), 2.423 (dt, J = 15.5, 7.7 Hz), 2.433 (dt, J = 15.7, 8.3 Hz), 3.671 (ddd, J = 10.1, 5.5, 2.3 Hz), 3.674 (ddd, J = 10.1, 5.5, 2.3 Hz), 3.75 (dd, J = 11.8, 8.0 Hz), 3.84 (dd, J = 10.9, 4.6 Hz), 3.892 (dd, J = 10.6, 3.2 Hz), 3.984 (dd, J = 8.6, 5.2 Hz), 3.96 (dd, J = 9.2, 5.7 Hz), 4.00 (ddd, J = 9.2, 5.5, 5.2 Hz), 4.01 (dd, J = 8.9, 6.0 Hz), 4.08 (dd, J = 8.6, 5.5 Hz), 4.09 (dd, J = 10.6, 5.8 Hz), 4.12 (ddd, J = 6.0, 5.8, 3.2 Hz), 4.168 (dd, J = 10.9, 2.3 Hz), 4.170 (dd, J = 11.8, 2.9 Hz), 4.18 (dd, J = 12.3, 2.3 Hz), 4.25 (dd, J = 12.3, 5.5 Hz), 4.31 (ddd, J = 8.9, 4.6, 2.3 Hz), 4.35 (ddd, J = 8.0, 5.7, 2.9 Hz), 4.74 (d, J = 1.2 Hz), 4.86 (d, J = 1.5 Hz), 5.05 (dd, J = 10.1, 3.2 Hz), 5.07 (dd, J = 10.1, 3.8 Hz), 5.277 (dd, J = 10.1, 10.1 Hz), 5.279 (dd, J = 10.1, 10.1 Hz), 5.50 (dd, J = 3.2, 1.2 Hz), 5.54 (d, J = 3.8, 1.5 Hz); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 13.8, 13.9, 14.0, 22.2, 22.3, 22.6, 24.3, 24.41, 24.43, 24.5, 24.98, 24.01, 25.2, 25.36, 25.39, 25.5, 26.7, 26.8, 27.5, 27.9, 28.96, 28.99, 31.2, 31.3, 31.7, 33.93, 33.96, 34.00, 34.08, 34.13, 62.4, 62.5, 65.8, 67.8, 67.9, 68.4, 68.6, 71.00, 71.04, 72.47, 72.51, 73.3, 76.0, 77.6, 78.0, 98.5, 98.9, 108.8, 109.1, 109.6, 172.2, 172.7, 173.00, 173.04, 173.5. MS (FAB) m/z (%): 837 (M+Na⁺, 8), 99 (100); HRMS (FAB) calcd for C₇₄H₄₄O₁₄Na (M+Na⁺): 837.4976; found: 837.4968.

【0231】

(6) 上記(5)で得た化合物129mgを、製造例1(6)と同様に処理して、リブトール-5-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド76.0mgを得た。収率66%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

[α]_D²⁵ -23.7 (c 0.79, CHCl₃); IR (neat) cm⁻¹: 3399, 1748, 1246; ¹H NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 0.89 (t, J = 7.2 Hz), 0.90 (t, J = 6.6 Hz), 0.91 (t, J = 6.3 Hz), 0.92 (t, J = 7.2 Hz), 1.22-1.40 (m), 1.51-1.60 (m), 1.61-1.71 (m), 2.18 (dt, J = 15.5, 7.5 Hz), 2.21 (dt, J = 15.5, 7.8 Hz), 2.26 (dt, J = 16.1, 8.1 Hz), 2.31 (dt, J = 16.1, 7.5 Hz), 2.35 (dt, J = 16.0, 8.9 Hz), 2.36 (dt, J = 16.0, 7.7 Hz), 2.397 (dt, J = 14.6, 7.2 Hz), 2.402 (dt, J = 15.2, 7.2 Hz), 2.469 (dt, J = 14.6, 7.2 Hz), 2.275 (dt, J = 15.2, 7.2 Hz), 3.55 (dd, J = 6.3, 6.3 Hz), 3.58 (dd, J = 6.3, 6.0 Hz), 3.61 (dd, J = 11.2, 6.1 Hz), 3.61 (dd, J = 10.9, 5.7 Hz), 3.67 (dd, J = 10.9, 7.2 Hz), 3.69 (ddd, J = 6.3, 6.1, 3.4 Hz), 3.70 (ddd, J = 6.0, 5.7, 3.8 Hz), 3.74 (dd, J = 11.2, 3.4 Hz), 3.75 (dd, J = 10.9, 3.8 Hz), 3.82 (ddd, J = 10.0, 4.3, 2.3 Hz), 3.85 (ddd, J = 7.2, 6.3, 2.9 Hz), 3.87 (ddd, J = 7.2, 6.9, 6.3 Hz), 3.91 (dd, J = 10.9, 6.9 Hz), 4.07 (dd, J = 10.9, 2.9 Hz), 4.14 (dd, J = 12.4, 2.3 Hz), 4.278 (dd, J = 12.4, 4.3 Hz), 4.280 (dd, J = 12.4, 4.3 Hz), 4.91 (d, J = 0.9 Hz), 4.92 (d, J = 1.2 Hz), 5.16 (dd, J = 10.0, 3.2 Hz), 5.17 (dd, J = 10.0, 3.2 Hz), 5.29 (dd, J = 10.0, 10.0 Hz), 5.48 (dd, J = 3.2, 1.2 Hz), 5.50 (dd, J = 3.2, 0.9 Hz); ¹³C NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 14.2, 14.3, 14.5, 23.37, 23.39, 23.42, 23.8, 25.5, 25.59, 25.63, 26.4, 30.2, 30.3, 32.3, 32.4, 32.5, 33.0, 34.8, 34.9, 35.0, 35.2, 63.00, 63.05, 64.5, 66.76, 66.81, 70.5, 72.50, 72.52, 72.6, 72.7, 72.9, 73.0, 73.47, 73.48, 73.6, 73.9, 74.0, 74.1, 100.0, 100.5, 1

73.76, 173.84, 174.7, 174.8, 175.0. MS (FAB) m/z (%): 757 ($M+Na^+$, 85), 99 (100); HRMS (FAB) calcd for $C_{37}H_{66}O_{14}Na$ ($M+Na^+$): 757.4350; found: 757.4359.

【0 2 3 2】

製造例 2 2

(1) 参考例 1 のマンノシルスルフォキシド化合物 0.500 g およびアルコール体 (2, 3 : 4, 5-ジ- α -イソプロピリデン-D-キシリトール) 0.237 g とを用い、製造例 1 (1) と同様に処理して、化合物 (2, 3 : 4, 5-ジ- α -イソプロピリデン-D-キシリトール-1-イル 3- α -ベンジル-4, 6- α -ベンジリデン-2- α -p-メトキシベンジル- β -D-マンノピラノシド) 0.389 g を得た。収率 66 %

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

$[\alpha]_{25D} -58.8$ (c 1.10, $CHCl_3$); IR (neat) cm^{-1} : 1250; ^1H NMR (700 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.38 (s), 1.39 (s), 1.432 (s), 1.434 (s), 3.32 (ddd, $J = 10.0, 10.0, 5.0$ Hz), 3.57 (dd, $J = 10.0, 3.2$ Hz), 3.78 (dd, $J = 11.6, 3.4$ Hz), 3.80 (s), 3.88 (dd, $J = 8.2, 7.4$ Hz), 3.92 (dd, $J = 10.4, 10.0$ Hz), 3.96 (dd, $J = 3.2, 0.8$ Hz), 3.98 (dd, $J = 11.6, 3.4$ Hz), 4.02 (dd, $J = 8.2, 6.7$ Hz), 4.05 (dd, $J = 8.2, 4.2$ Hz), 4.10 (ddd, $J = 8.2, 3.4, 3.4$ Hz), 4.16 (ddd, $J = 7.4, 6.7, 4.2$ Hz), 4.19 (dd, $J = 10.0, 10.0$ Hz), 4.29 (dd, $J = 10.4, 5.0$ Hz), 4.54 (d, $J = 0.8$ Hz), 4.58 (d, $J = 12.4$ Hz), 4.69 (d, $J = 12.4$ Hz), 4.80 (d, $J = 11.6$ Hz), 4.87 (d, $J = 11.6$ Hz), 5.61 (s), 6.84-6.86 (m), 7.26-7.31 (m), 7.34-7.39 (m), 7.49-7.50 (m); ^{13}C NMR (175 MHz, $CDCl_3$) δ : 25.6, 26.2, 27.0, 27.2, 55.2, 65.7, 67.7, 68.2, 68.5, 72.5, 74.5, 75.0, 75.6, 76.3, 76.8, 77.9, 78.6, 101.4, 102.6, 109.4, 109.7, 113.6, 126.0, 127.5, 127.6, 128.2, 128.3, 128.9, 130.1, 130.4, 137.5, 138.3, 159.2. MS (FAB) m/z (%): 715 ($M+Na^+$, 13), 55 (100); HRMS (FAB) calcd for $C_{39}H_{48}O_{11}Na$ ($M+Na^+$): 715.3094; found: 715.3069.

【0 2 3 3】

(2) 上記 (1) で得た化合物 360 mg を、製造例 1 (2) と同様に処理して、化合物 (2, 3 : 4, 5-ジ- α -イソプロピリデン-D-キシリトール-1-イル 3- α -ベンジル-4, 6- α -ベンジリデン- β -D-マンノピラノシド) 265 mg を得た。収率 88 %

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

$[\alpha]_{25D} -19.3$ (c 0.90, $CHCl_3$); IR (neat) cm^{-1} : 3488, 1250; ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.38 (s), 1.40 (s), 1.429 (s), 1.434 (s), 2.57 (brs), 3.35 (ddd, $J = 10.0, 10.0, 5.2$ Hz), 3.64 (dd, $J = 9.6, 3.2$ Hz), 3.81 (dd, $J = 11.6, 4.4$ Hz), 3.87 (dd, $J = 7.2, 4.8$ Hz), 3.91 (d, $J = 3.2$ Hz), 3.98 (dd, $J = 11.6, 4.0$ Hz), 4.03 (dd, $J = 7.2, 4.4$ Hz), 4.05 (dd, $J = 8.0, 7.2$ Hz), 4.09-4.13 (m), 4.11 (ddd, $J = 8.0, 4.4, 4.0$ Hz), 4.14 (dd, $J = 10.0, 9.6$ Hz), 4.18 (ddd, $J = 7.2, 4.8, 4.4$ Hz), 4.32 (dd, $J = 10.8, 5.2$ Hz), 4.61 (s), 4.77 (d, $J = 12.4$ Hz), 4.86 (d, $J = 12.4$ Hz), 5.60 (s), 7.29-7.39 (m), 7.49-7.51 (m); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 25.5, 26.2, 26.96, 27.03, 65.7, 67.0, 68.5, 68.6, 69.8, 72.6, 75.2, 76.2, 76.6, 77.4, 78.4, 100.8, 101.6, 109.7, 126.0, 127.88, 127.90, 128.2, 128.4, 129.0, 137.4, 137.8. MS (FAB) m/z (%): 595 ($M+Na^+$, 5), 73 (100); HRMS (FAB) calcd for $C_{31}H_{40}O_{10}Na$ ($M+Na^+$): 595.2519; found: 595.2502.

【0 2 3 4】

(3) 上記 (2) で得た化合物 244 mg を、製造例 1 (3) と同様に処理して、化合物 (2, 3 : 4, 5-ジ- α -イソプロピリデン-D-キシリトール-1-イル 3- α -ベンジル-4, 6- α -ベンジリデン-2- α -オクタノイル- β -D-マンノピラノシド) 265 mg を得た。収率 88 %

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

$[\alpha]_{25D} -54.8$ (c 1.00, $CHCl_3$); IR (neat) cm^{-1} : 1250, 1744; ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.38 (s), 1.40 (s), 1.429 (s), 1.434 (s), 2.57 (brs), 3.35 (ddd, $J = 10.0, 10.0, 5.2$ Hz), 3.64 (dd, $J = 9.6, 3.2$ Hz), 3.81 (dd, $J = 11.6, 4.4$ Hz), 3.87 (dd, $J = 7.2, 4.8$ Hz), 3.91 (d, $J = 3.2$ Hz), 3.98 (dd, $J = 11.6, 4.0$ Hz), 4.03 (dd, $J = 7.2, 4.4$ Hz), 4.05 (dd, $J = 8.0, 7.2$ Hz), 4.09-4.13 (m), 4.11 (ddd, $J = 8.0, 4.4, 4.0$ Hz), 4.14 (dd, $J = 10.0, 9.6$ Hz), 4.18 (ddd, $J = 7.2, 4.8, 4.4$ Hz), 4.32 (dd, $J = 10.8, 5.2$ Hz), 4.61 (s), 4.77 (d, $J = 12.4$ Hz), 4.86 (d, $J = 12.4$ Hz), 5.60 (s), 7.29-7.39 (m), 7.49-7.51 (m); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 25.5, 26.2, 26.96, 27.03, 65.7, 67.0, 68.5, 68.6, 69.8, 72.6, 75.2, 76.2, 76.6, 77.4, 78.4, 100.8, 101.6, 109.7, 126.0, 127.88, 127.90, 128.2, 128.4, 129.0, 137.4, 137.8. MS (FAB) m/z (%): 595 ($M+Na^+$, 5), 73 (100); HRMS (FAB) calcd for $C_{31}H_{40}O_{10}Na$ ($M+Na^+$): 595.2519; found: 595.2502.

₃) δ : 0.87 (t, $J = 6.4$ Hz), 1.24-1.35 (m), 1.38 (s), 1.40 (s), 1.42 (s), 1.43 (s), 1.66 (tt, $J = 7.6, 7.2$ Hz), 2.45 (t, $J = 7.6$ Hz), 3.38 (ddd, $J = 10.0, 10.0, 4.8$ Hz), 3.71 (dd, $J = 9.6, 3.6$ Hz), 3.77 (dd, $J = 11.2, 4.4$ Hz), 3.84 (dd, $J = 8.0, 7.6$ Hz), 3.89 (dd, $J = 10.0, 10.0$ Hz), 3.93 (dd, $J = 11.2, 3.2$ Hz), 3.99 (dd, $J = 8.0, 4.4$ Hz), 3.99 (dd, $J = 10.0, 9.6$ Hz), 4.03 (dd, $J = 8.0, 6.8$ Hz), 4.05 (dd, $J = 8.0, 4.4, 3.2$ Hz), 4.14 (ddd, $J = 7.6, 6.8, 4.4$ Hz), 4.32 (dd, $J = 10.0, 4.8$ Hz), 4.63 (d, $J = 12.4$ Hz), 4.68 (s), 4.73 (d, $J = 12.4$ Hz), 5.61 (s), 5.69 (d, $J = 3.6$ Hz), 7.28-7.42 (m), 7.49-7.51 (m); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 14.1, 22.6, 25.0, 25.6, 26.2, 26.9, 27.0, 28.9, 29.0, 31.7, 34.1, 65.7, 67.3, 68.3, 68.4, 69.0, 71.7, 75.2, 75.5, 76.1, 77.5, 77.9, 100.2, 101.5, 109.7, 126.1, 127.7, 128.2, 128.3, 129.0, 137.3, 137.6, 173.0. MS (FAB) m/z (%): 721 ($\text{M}+\text{Na}^+$, 7), 73 (100); HRMS (FAB) calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{54}\text{O}_{11}\text{Na}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$): 721.3564; found: 721.3592.

10

【0235】

(4) 上記(3)で得た化合物234mgを、製造例1(4)と同様に処理して、化合物(2, 3:4, 5-ジ-O-イソプロピリデン-D-キシリトール-1-イル 2-O-オクタノイル- β -D-マンノピラノシド) 161mgを得た。収率93%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

$[\alpha]_{25\text{D}} -28.7$ (c 1.10, CHCl_3); IR (neat) cm^{-1} : 3437, 1740, 1254; ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 0.90 (t, $J = 7.2$ Hz), 1.29-1.33 (m), 1.38 (s), 1.36 (s), 1.37 (s), 1.38 (s), 1.62 (ddt, $J = 7.6, 7.6, 7.2$ Hz), 2.35 (dt, $J = 15.0, 7.6$ Hz), 2.39 (dt, $J = 15.0, 7.6$ Hz), 3.25 (ddd, $J = 9.6, 6.4, 2.0$ Hz), 3.49 (dd, $J = 9.6, 9.6$ Hz), 3.63 (dd, $J = 9.6, 3.2$ Hz), 3.69 (dd, $J = 11.6, 6.4$ Hz), 3.71 (dd, $J = 11.2, 5.2$ Hz), 3.85 (dd, $J = 8.4, 5.2$ Hz), 3.90 (dd, $J = 11.6, 2.0$ Hz), 3.95 (dd, $J = 7.2, 3.6$ Hz), 3.97 (dd, $J = 11.2, 4.0$ Hz), 4.04 (dd, $J = 8.8, 8.4$ Hz), 4.09 (dd, $J = 8.8, 5.2, 3.6$ Hz), 4.20 (ddd, $J = 7.2, 5.2, 4.0$ Hz), 4.69 (d, $J = 1.2$ Hz), 5.35 (dd, $J = 3.2, 1.2$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 14.4, 23.7, 25.9, 26.1, 26.6, 27.3, 27.4, 30.2, 32.9, 35.2, 62.9, 66.9, 69.0, 70.2, 72.8, 73.5, 76.3, 77.3, 78.5, 79.2, 100.8, 110.6, 110.7, 175.0. MS (FAB) m/z (%): 543 ($\text{M}+\text{Na}^+$, 7), 73 (100); HRMS (FAB) calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{O}_{11}\text{Na}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$): 543.2781; found: 543.2789.

20

30

【0236】

(5) 上記(4)で得た化合物141mgを、製造例1(5)と同様に処理して、化合物(2, 3:4, 5-ジ-O-イソプロピリデン-D-キシリトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル- β -D-マンノピラノシド) 192mgを得た。収率87%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

$[\alpha]_{25\text{D}} -28.7$ (c 1.30, CHCl_3); IR (neat) cm^{-1} : 1748, 1246; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.86 (s), 0.88 (s), 0.90 (s), 0.92 (s), 1.22-1.33 (m), 1.37 (s), 1.39 (s), 1.41 (s), 1.42 (s), 1.50-1.66 (m), 2.17 (dt, $J = 15.2, 7.6$ Hz), 2.22 (dt, $J = 15.2, 7.6$ Hz), 2.23 (dt, $J = 15.2, 7.6$ Hz), 2.29 (dt, $J = 15.2, 7.6$ Hz), 2.34 (t, $J = 6.4$ Hz), 2.40 (dt, $J = 15.2, 7.6$ Hz), 2.45 (dt, $J = 15.2, 7.6$ Hz), 3.66 (dd, $J = 9.6, 5.6, 2.4$ Hz), 3.78 (dd, $J = 11.2, 4.8$ Hz), 3.82 (dd, $J = 8.0, 6.8$ Hz), 3.92 (dd, $J = 11.2, 3.2$ Hz), 3.98 (ddd, $J = 8.4, 4.8, 3.2$ Hz), 4.01 (dd, $J = 8.4, 6.4$ Hz), 4.05 (ddd, $J = 6.8, 6.8, 6.4$ Hz), 4.11 (dd, $J = 8.0, 6.8$ Hz), 4.17 (dd, $J = 12.0, 2.4$ Hz), 4.24 (dd, $J = 12.0, 5.6$ Hz), 4.75 (s), 5.05 (dd, $J = 10.0, 3.2$ Hz), 5.26 (dd, $J = 10.0, 9.6$ Hz), 5.52 (d, $J = 3.2$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 13.8, 13.9, 14.0, 22.2, 22.3, 22.6, 24.3, 24.45, 24.46, 25.0, 25.6, 26.2, 26.9, 27.0, 28.95, 29.01, 31.2, 31.3, 31.7, 33.91, 33.99, 34.04, 62.3, 65.7, 68.3, 69.0, 70.9, 72.6, 75.3, 76.0, 77.8, 99.2, 109.6, 109.7, 172.3, 172.6, 172.8, 173.4. MS (FAB) m/z (%): 837 ($\text{M}+\text{Na}^+$, 7), 73 (100); HRMS (FAB) calcd for C_4

40

50

$_3\text{H}_{74}\text{O}_{14}\text{Na}$ (M+Na⁺): 837.4976; found: 837.4968.

【0237】

(6) 上記(5)で得た化合物169mgを、製造例1(6)と同様に処理して、D-キシリトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド112mgを得た。収率79%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

[α]₂₅D -32.6 (c 0.80, CHCl₃); IR (neat) cm⁻¹: 3422, 1748, 1246; ¹H NMR (700 MHz, CD₃OD) δ: 0.88 (s), 0.90 (s), 0.91 (s), 1.23-1.41 (m), 1.51-1.59 (m), 1.62-1.69 (m), 2.18 (dt, J = 14.8, 7.6 Hz), 2.21 (dt, J = 14.8, 7.6 Hz), 2.27 (dt, J = 15.8, 7.2 Hz), 2.31 (dt, J = 15.8, 7.2 Hz), 2.35 (dt, J = 15.0, 7.6 Hz), 2.36 (dt, J = 15.0, 7.6 Hz), 2.39 (dt, J = 15.4, 7.2 Hz), 2.46 (dt, J = 15.4, 7.2 Hz), 3.58 (dd, J = 11.3, 6.2 Hz), 3.59 (dd, J = 5.0, 3.9 Hz), 3.63 (dd, J = 11.3, 5.0 Hz), 3.74 (ddd, J = 6.2, 5.0, 5.0 Hz), 3.75 (dd, J = 10.2, 5.2 Hz), 3.83 (ddd, J = 10.0, 4.4, 2.2 Hz), 3.85 (ddd, J = 5.6, 5.2, 3.9 Hz), 3.88 (dd, J = 10.2, 5.6 Hz), 4.15 (dd, J = 12.3, 2.2 Hz), 4.27 (dd, J = 12.3, 4.4 Hz), 4.90 (d, J = 1.0 Hz), 5.16 (dd, J = 10.0, 3.4 Hz), 5.28 (dd, J = 10.0, 10.0 Hz), 5.47 (dd, J = 3.4, 1.0 Hz); ¹³C NMR (175 MHz, CD₃OD) δ: 14.2, 14.3, 14.5, 23.36, 23.38, 23.41, 23.8, 25.5, 25.59, 25.62, 26.3, 30.2, 30.3, 32.3, 32.36, 32.45, 33.0, 34.8, 34.92, 34.96, 35.2, 63.1, 64.4, 66.8, 70.4, 71.9, 72.06, 72.13, 72.6, 73.5, 73.8, 100.1, 173.77, 173.87, 174.6, 175.0. MS (FAB) m/z (%): 757 (M+Na⁺, 63), 99 (100); HRMS (FAB) calcd for C₃₇H₆₆O₁₄Na (M+Na⁺): 757.4350; found: 757.4359.

【0238】

製造例23

(1) 参考例1のマンノシルスルフォキシド化合物1.60gおよびアルコール体(4-O-tert-ブチルジメチルシリル-2, 3-O-イソプロピリデン-D-トレイトール)0.850gとを用い、製造例1(1)と同様に処理して、化合物(4-O-tert-ブチルジメチルシリル-2, 3-O-イソプロピリデン-D-トレイトール-1-イル 3-O-ベンジル-4, 6-O-ベンジリデン-2-O-p-メトキシベンジル-β-D-マンノピラノシド)1.12gを得た。収率70%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹H NMR (700 MHz, CDCl₃) δ: 0.06 (s), 0.07 (s), 0.89 (s), 1.41 (s), 1.42 (s), 3.32 (ddd, J = 10.0, 9.6, 4.8 Hz), 3.57 (dd, J = 9.9, 3.2 Hz), 3.63 (dd, J = 10.6, 7.0 Hz), 3.72 (dd, J = 10.0, 4.0 Hz), 3.77 (ddd, J = 7.2, 4.0, 4.0 Hz), 3.79 (dd, J = 10.0, 4.0 Hz), 3.80 (s), 3.93 (dd, J = 10.2, 10.0 Hz), 3.99 (dd, J = 3.2, 0.8 Hz), 4.09 (dd, J = 10.6, 3.2 Hz), 4.15 (ddd, J = 7.2, 7.0, 3.2 Hz), 4.18 (dd, J = 9.9, 9.6 Hz), 4.29 (dd, J = 10.2, 4.8 Hz), 4.56 (d, J = 0.8 Hz), 4.57 (d, J = 12.4 Hz), 4.67 (d, J = 12.4 Hz), 4.82 (d, J = 11.8 Hz), 4.91 (d, J = 11.8 Hz), 5.61 (s), 6.83-6.86 (m), 7.25-7.31 (m), 7.34-7.41 (m), 7.48-7.51 (m); ¹³C NMR (175 MHz, CDCl₃) δ: -5.43, -5.34, 18.3, 25.9, 27.0, 27.3, 55.2, 63.6, 67.7, 68.6, 70.8, 72.3, 74.4, 75.2, 77.8, 78.1, 78.2, 78.6, 101.4, 102.2, 109.5, 113.5, 126.0, 127.5, 128.2, 128.3, 128.8, 130.2, 130.6, 137.6, 138.4, 159.2.

【0239】

(2) 上記(1)で得た化合物1.25gを、製造例1(2)と同様に処理して、化合物(4-O-tert-ブチルジメチルシリル-2, 3-O-イソプロピリデン-D-トレイトール-1-イル 3-O-ベンジル-4, 6-O-ベンジリデン-β-D-マンノピラノシド)990mgを得た。収率94%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: -5.83, -5.39, 18.3, 25.8, 25.9, 27.0, 27.2, 63.6, 67.0, 68.6, 69.7, 70.7, 72.4, 76.6, 78.1, 78.3, 100.3, 101.5, 109.7, 126.0, 127.8, 127.9, 128.2, 128.4, 128.9, 137.4, 138.0.

【0240】

(3) 上記(2)で得た化合物931mgを、製造例1(3)と同様に処理して、化合物(4-O-tert-ブチルジメチルシリル-2, 3-O-イソプロピリデン-D-トレイトール-1-イル 3-O-ベンジル-4, 6-O-ベンジリデン-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド) 1.02gを得た。収率91%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : -5.44, -5.39, 14.1, 18.3, 22.6, 25.0, 25.9, 27.0, 28.9, 29.0, 31.7, 34.1, 63.5, 67.3, 68.3, 68.5, 70.4, 71.5, 75.7, 77.9, 78.0, 78.1, 99.6, 101.5, 109.5, 126.1, 127.7, 128.2, 128.3, 128.9, 137.3, 137.7, 173.1.

【0241】

(4) 上記(3)で得た化合物1.05gを、製造例1(4)と同様に処理して、化合物(4-O-tert-ブチルジメチルシリル-2, 3-O-イソプロピリデン-D-トレイトール-1-イル 2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド) 582mgを得た。

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 0.088 (s), 0.90 (t, $J = 7.2$ Hz), 0.91 (s), 1.29-1.36 (m), 1.34 (s), 1.36 (s), 1.62 (tt, $J = 7.2, 7.2$ Hz), 2.40 (dt, $J = 7.2, 5.6$ Hz), 3.35 (ddd, $J = 9.2, 6.0, 2.4$ Hz), 3.51 (dd, $J = 9.2, 9.2$ Hz), 3.63 (dd, $J = 9.2, 3.6$ Hz), 3.69 (dd, $J = 11.2, 8.0$ Hz), 3.70 (dd, $J = 12.0, 6.0$ Hz), 3.74 (dd, $J = 9.6, 4.0$ Hz), 3.77 (dd, $J = 11.2, 4.0$ Hz), 3.88 (ddd, $J = 8.0, 8.0, 4.0$ Hz), 3.89 (dd, $J = 12.0, 2.8$ Hz), 3.97 (dd, $J = 9.6, 4.4$ Hz), 4.01 (ddd, $J = 8.0, 4.4, 4.0$ Hz), 4.69 (d, $J = 0.8$ Hz), 5.35 (dd, $J = 3.6, 0.8$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : -5.13, 14.4, 19.2, 23.7, 26.0, 26.5, 27.36, 27.42, 30.2, 32.9, 35.1, 62.9, 64.5, 68.9, 70.9, 72.8, 73.6, 77.9, 78.6, 80.2, 100.5, 110.5, 174.9.

【0242】

(5) 上記(4)で得た化合物530mgを、製造例1(5)と同様に処理して、化合物(4-O-tert-ブチルジメチルシリル-2, 3-O-イソプロピリデン-D-トレイトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド) 743mgを得た。

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.059 (s), 0.85-0.92 (m, 12H, CH₃), 0.89 (s)3, 1.22-1.35 (m, 20H, CH₂), 1.38 (s), 1.39 (s), 1.50-1.69 (m), 2.18 (dt, $J = 16.0, 7.6$ Hz), 2.22 (dt, $J = 16.0, 7.6$ Hz), 2.23 (dt, $J = 16.0, 7.6$ Hz), 2.28 (dt, $J = 16.0, 7.6$ Hz), 2.32 (dt, $J = 16.0, 7.6$ Hz), 2.37 (dt, $J = 16.0, 7.6$ Hz), 2.39 (dt, $J = 16.0, 7.6$ Hz), 2.44 (dt, $J = 16.0, 7.6$ Hz), 3.65 (ddd, $J = 9.6, 5.6, 1.6$ Hz), 3.69 (dd, $J = 11.2, 6.0$ Hz), 3.70 (dd, $J = 11.2, 3.6$ Hz), 3.75 (dd, $J = 11.2, 2.4$ Hz), 3.76 (ddd, $J = 6.8, 3.6, 2.4$ Hz), 3.97 (dd, $J = 11.2, 3.2$ Hz), 4.06 (dd, $J = 6.8, 6.0, 3.2$ Hz), 4.17 (dd, $J = 12.0, 1.6$ Hz), 4.24 (dd, $J = 12.0, 5.6$ Hz), 4.82 (s), 5.07 (dd, $J = 10.0, 3.2$ Hz), 5.27 (dd, $J = 10.0, 9.6$ Hz), 5.53 (d, $J = 3.2$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : -5.47, -5.42, 13.79, 13.81, 13.9, 14.0, 18.3, 22.2, 22.3, 22.6, 24.3, 24.4, 24.5, 25.0, 25.9, 26.95, 27.01, 28.95, 29.00, 31.2, 31.3, 31.7, 33.9, 34.0, 34.1, 62.4, 63.5, 65.8, 68.5, 70.2, 71.0, 72.6, 77.9, 78.1, 98.5, 109.6, 172.2, 172.6, 172.9, 173.4.

【0243】

(6) 上記(5)で得た化合物737mgを、製造例1(6)と同様に処理して、D-トレイトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド 414mgを得た。収率68%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^1H NMR (800 MHz, CD_3OD) δ : 0.88-0.93 (m, 12H, CH₃), 1.23-1.42 (m, 20H, CH₂), 1.51-1.59 (m), 1.62-1.70 (m), 2.18 (dt, $J = 15.8, 7.6$ Hz), 2.21 (dt, $J = 15.8, 7.6$

10

20

30

40

50

Hz), 2.27 (dt, $J = 15.8, 7.6$ Hz), 2.31 (dt, $J = 15.8, 7.6$ Hz), 2.34 (dt, $J = 15.8, 7.6$ Hz), 2.37 (dt, $J = 15.8, 7.6$ Hz), 2.39 (dt, $J = 15.8, 7.6$ Hz), 2.46 (dt, $J = 15.8, 7.6$ Hz), 3.55 (dd, $J = 12.6, 8.6$ Hz), 3.57 (ddd, $J = 8.6, 4.6, 3.0$ Hz), 3.62 (dd, $J = 12.6, 4.6$ Hz), 3.64 (dd, $J = 10.0, 5.8$ Hz), 3.76 (ddd, $J = 6.4, 5.8, 3.0$ Hz), 3.83 (ddd, $J = 10.2, 4.4, 2.2$ Hz), 3.92 (dd, $J = 10.0, 6.4$ Hz), 4.14 (dd, $J = 12.3, 2.2$ Hz), 4.28 (dd, $J = 12.3, 4.4$ Hz), 4.91 (d, $J = 0.8$ Hz), 5.16 (dd, $J = 10.2, 3.2$ Hz), 5.29 (dd, $J = 10.2, 10.2$ Hz), 5.48 (dd, $J = 3.2, 0.8$ Hz); ^{13}C NMR (200 MHz, CD_3OD) δ : 14.2, 14.3, 14.5, 23.38, 23.39, 23.41, 23.8, 25.5, 26.00, 25.63, 26.4, 30.2, 30.3, 32.3, 32.4, 32.5, 33.0, 34.8, 34.9, 35.0, 35.2, 63.0, 64.2, 66.8, 70.5, 71.4, 72.67, 72.70, 73.2, 73.5, 100.3, 173.77, 173.83, 174.7, 175.0.

10

【0244】

製造例24

(1) 参考例1のマンノシルスルフォキシド化合物0.441gおよびアルコール体(2, 3:4, 5:6, 7-トリ- O -イソプロピリデン- D -グリセロ- D -ガラクト-ヘプチトール)0.300gとを用い、製造例1(1)と同様に処理して、化合物(2, 3:4, 5:6, 7-トリ- O -イソプロピリデン- D -グリセロ- D -ガラクト-ヘプチトール-1-イル 3- O -ベンジル-4, 6- O -ベンジリデン-2- O - p -メトキシベンジル- β - D -マンノピラノシド)0.250gを得た。収率42%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

20

^{13}C NMR (175 MHz, CDCl_3) δ : 25.3, 26.5, 26.9, 27.1, 27.6, 27.7, 55.2, 66.1, 67.6, 68.4, 68.5, 72.3, 74.4, 75.3, 76.2, 77.0, 77.7, 78.6, 78.8, 79.7, 79.8, 101.4, 102.6, 109.5, 109.6, 110.5, 113.5, 126.0, 127.5, 128.2, 128.3, 128.8, 130.1, 130.5, 137.6, 138.3, 159.2.

【0245】

(2) 上記(1)で得た化合物229mgを、製造例1(2)と同様に処理して、化合物(2, 3:4, 5:6, 7-トリ- O -イソプロピリデン- D -グリセロ- D -ガラクト-ヘプチトール-1-イル 3- O -ベンジル-4, 6- O -ベンジリデン- β - D -マンノピラノシド)165mgを得た。収率85%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

30

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 25.3, 26.4, 27.0, 27.1, 27.5, 66.2, 67.0, 68.6, 69.0, 69.9, 72.5, 76.2, 76.5, 77.9, 78.0, 78.4, 79.4, 79.6, 100.6, 101.5, 109.7, 110.4, 126.0, 127.8, 127.9, 128.2, 128.4, 128.9, 137.4, 138.0.

【0246】

(3) 上記(2)で得た化合物150mgを、製造例1(3)と同様に処理して、化合物(2, 3:4, 5:6, 7-トリ- O -イソプロピリデン- D -グリセロ- D -ガラクト-ヘプチトール-1-イル 3- O -ベンジル-4, 6- O -ベンジリデン-2- O -オクタノイル- β - D -マンノピラノシド)160mgを得た。収率90%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

40

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 14.1, 22.6, 24.9, 25.3, 26.5, 26.9, 27.0, 27.5, 27.6, 28.9, 29.0, 31.7, 34.1, 66.0, 67.3, 68.3, 68.4, 68.5, 71.6, 75.5, 76.1, 78.0, 78.9, 79.6, 79.7, 100.1, 101.6, 109.5, 109.6, 110.4, 126.1, 127.7, 127.8, 128.2, 128.3, 128.9, 137.3, 137.7, 173.0.

【0247】

(4) 上記(3)で得た化合物150mgを、製造例1(4)と同様に処理して、化合物(2, 3:4, 5:6, 7-トリ- O -イソプロピリデン- D -グリセロ- D -ガラクト-ヘプチトール-1-イル 2- O -オクタノイル- β - D -マンノピラノシド)81.0mgを得た。

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

50

^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 14.4, 23.7, 25.5, 26.0, 26.9, 27.4, 27.8, 27.9, 30.

19, 30.22, 32.9, 35.1, 63.0, 67.2, 69.0, 69.6, 72.8, 73.6, 77.7, 78.5, 78.6, 79.6, 80.6, 81.0, 100.7, 110.7, 110.8, 111.4, 174.9.

【0248】

(5) 上記(4)で得た化合物70.0mgを、製造例1(5)と同様に処理して、化合物(2, 3:4, 5:6, 7-トリ-O-イソプロピリデン-D-グリセロ-D-ガラクト-ヘプチトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド)95.0mgを得た。

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 13.8, 13.9, 14.0, 22.2, 22.3, 22.6, 24.3, 24.4, 24.5, 25.0, 25.3, 26.4, 26.8, 27.0, 27.47, 27.55, 28.95, 29.0, 31.2, 31.3, 31.7, 33.9, 34.00, 34.04, 62.4, 65.8, 66.0, 68.0, 68.4, 70.9, 72.5, 76.1, 76.5, 79.1, 79.6, 79.8, 99.1, 109.5, 109.6, 110.4, 172.2, 172.6, 172.8, 173.4.

10

【0249】

(6) 上記(5)で得た化合物74.0mgを、製造例1(6)と同様に処理して、D-グリセロ-D-ガラクト-ヘプチトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-O-ヘキサノイル-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド62.0mgを得た。収率97%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹³C NMR (100 MHz, CDOD₃) δ: 14.2, 14.3, 14.5, 23.36, 23.41, 23.8, 25.5, 25.59, 25.63, 26.4, 30.2, 30.3, 32.4, 32.5, 33.0, 34.8, 34.9, 35.0, 35.2, 63.0 65.2, 66.8, 69.6, 70.3, 70.5, 71.2, 71.3, 72.7, 72.8, 73.3, 73.5, 100.0, 173.76, 173.84, 174.7, 175.0.

20

【0250】

製造例25

(1) 参考例1のマンノシルスルフォキシド化合物0.500gおよびアルコール体(1, 2:3, 4-ジ-O-イソプロピリデン-L-アラビニトール)0.342gとを用い、製造例1(1)と同様に処理して、化合物(1, 2:3, 4-ジ-O-イソプロピリデン-L-アラビニトール-5-イル 3-O-ベンジル-4, 6-O-ベンジリデン-2-O-p-メトキシベンジル-β-D-マンノピラノシド)0.238gを得た。収率58%

30

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹³C NMR (175 MHz, CDCl₃) δ: 25.3, 25.5, 26.6, 27.6, 55.2, 66.5, 67.6, 68.5, 68.6, 72.7, 74.1, 74.5, 74.9, 75.7, 78.1, 78.2, 78.7, 101.4, 102.5, 108.9, 109.6, 113.5, 126.0, 127.56, 127.62, 128.2, 128.3, 128.9, 130.25, 130.30, 137.5, 138.3, 159.2.

【0251】

(2) 上記(1)で得た化合物328mgを、製造例1(2)と同様に処理して、化合物(1, 2:3, 4-ジ-O-イソプロピリデン-L-アラビニトール-5-イル 3-O-ベンジル-4, 6-O-ベンジリデン-β-D-マンノピラノシド)250mgを得た。収率92%

40

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 25.36, 25.38, 26.6, 27.7, 66.6, 67.0, 68.0, 68.5, 69.8, 72.7, 74.3, 74.7, 76.6, 78.3, 78.5, 100.8, 101.6, 109.0, 109.7, 126.0, 127.90, 127.94, 128.2, 128.5, 129.0, 137.3, 137.7.

【0252】

(3) 上記(2)で得た化合物238mgを、製造例1(3)と同様に処理して、化合物(1, 2:3, 4-ジ-O-イソプロピリデン-L-アラビニトール-5-イル 3-O-ベンジル-4, 6-O-ベンジリデン-2-O-オクタノイル-β-D-マンノピラノシド)275mgを得た。収率95%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

50

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 14.1, 22.6, 24.9, 25.3, 25.4, 26.7, 27.7, 28.9, 29.0, 31.7, 34.1, 66.5, 67.3, 68.3, 68.4, 68.5, 71.7, 74.1, 74.8, 75.6, 77.9, 78.6, 100.2, 101.6, 109.0, 109.6, 126.0, 127.7, 128.2, 128.3, 129.0, 137.2, 137.6, 173.1.

【0253】

(4) 上記(3)で得た化合物133mgを、製造例1(4)と同様に処理して、化合物(1, 2:3, 4-ジ- O -イソプロピリデン- L -アラビニトール-5-イル 2- O -オクタノイル- β - D -マンノピラノシド)79.0mgを得た。

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 14.4, 23.7, 24.9, 25.6, 25.8, 26.0, 27.9, 30.2, 32.9, 35.1, 63.0, 67.6, 68.8, 69.0, 72.8, 73.5, 75.7, 76.5, 78.6, 79.6, 100.5, 109.9, 110.5, 175.0.

10

【0254】

(5) 上記(4)で得た化合物100mgを、製造例1(5)と同様に処理して、化合物(1, 2:3, 4-ジ- O -イソプロピリデン- L -アラビニトール-5-イル 3, 4, 6-トリ- O -ヘキサノイル-2- O -オクタノイル- β - D -マンノピラノシド)146mgを得た。

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 13.8, 13.9, 14.0, 22.2, 22.3, 22.6, 24.2, 24.4, 24.5, 25.0, 25.25, 25.34, 26.7, 27.7, 28.95, 29.00, 31.2, 31.3, 31.7, 33.9, 33.98, 34.02, 34.1, 62.3, 65.6, 66.4, 68.3, 68.6, 70.8, 72.6, 74.1, 74.6, 78.7, 99.3, 109.0, 109.6, 172.2, 172.6, 172.9, 173.4.

20

【0255】

(6) 上記(5)で得た化合物136mgを、製造例1(6)と同様に処理して、 L -アラビニトール-5-イル 3, 4, 6-トリ- O -ヘキサノイル-2- O -オクタノイル- β - D -マンノピラノシド108mgを得た。収率88%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^{13}C NMR (100 MHz, CDOD_3) δ : 14.2, 14.3, 14.5, 23.39, 23.42, 23.8, 25.5, 25.59, 25.62, 26.3, 30.2, 30.3, 32.4, 32.5, 33.0, 34.8, 34.9, 35.0, 35.2, 63.0, 64.8, 66.8, 70.5, 71.3, 71.7, 71.8, 72.7, 73.0, 73.5, 100.1, 173.75, 173.82, 174.7, 174.9.

30

【0256】

製造例26

(1) 化合物(フェニル 1-チオ- α - D -マンノピラノシド)4.28g(15.5mmol)、 N 、 N -ジメチル-4-アミノピリジン(DMAP)5.68g(46.5mmol)の塩化メチレン(155mL)溶液にピリジン5.0mL(62.0mmol)を加え攪拌した。そこへ、ヘキサン酸無水物16.6mL(77.4mmol)を滴下し、1日攪拌した。反応溶液に水を加えた後、塩化メチレンで抽出した。有機層を飽和重曹水、水、飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下、溶媒を留去して得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=30:1)で精製し、エステル体(フェニル 2, 3, 4, 6-テトラ- O -ヘキサノイル-1-チオ- α - D -マンノピラノシド)9.81gを得た。収率94%

40

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

$[\alpha]_{\text{D}}^{24} +73.8$ ($c = 3.51$, CHCl_3); IR (neat) cm^{-1} : 1748; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.87-0.91 (m), 1.24-1.35 (m), 1.53-1.67 (m), 2.17-2.45 (m), 4.13 (dd, $J = 12.0$, 2.0), 4.26 (dd, $J = 12.0$, 5.6), 4.54 (ddd, $J = 9.6$, 5.6, 2.0), 5.32 (dd, $J = 9.6$, 2.8), 5.37 (dd, $J = 9.6$, 9.6), 5.47 (d, $J = 1.6$), 5.52 (dd, $J = 2.8$, 1.6), 7.29-7.33 (m), 7.48-7.50 (m); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 13.8, 13.9, 22.2, 22.3, 24.3, 24.4, 24.5, 24.6, 31.15, 31.2, 31.3, 33.9, 34.0, 34.05, 34.09, 62.3, 65.95, 69.3, 69.7, 70.7, 85.8, 128.0, 129.1, 131.9, 132.9, 172.4, 172.5, 172.6, 173.3; MS (FAB) m/z (%): 687 (MNa^+ , 4); HRMS (FAB) calcd for $\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{O}_9\text{SNa}$ (MNa^+):

50

687.3543; found: 687.3564.

【0257】

(2) 上記(1)で得た得られた化合物9.81gを、塩化メチレン(74mL)中でメタクロロ過安息香酸3.50gを加えて、3.5時間攪拌した。反応溶液に10%チオ硫酸ナトリウム-飽和重曹水を加えた後、塩化メチレンで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下、溶媒を留去して得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン：酢酸エチル=5：1)で精製し、化合物(フェニル 2, 3, 4, 6-テトラ-O-ヘキサノイル-1-チオ-α-D-マンノピラノシド S-オキシライド)7.18gを得た。

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

[α]_D23 54.5 (c = 1.61, CHCl₃); IR (neat) cm⁻¹: 1748; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.86-0.92 (m), 1.22-1.34 (m), 1.52-1.67 (m), 2.19-2.38 (m), 4.18 (dd, J = 12.8, 2.4), 4.24 (dd, J = 12.8, 5.2), 4.55 (d, J = 2.0), 4.60 (ddd, J = 9.6, 5.2, 2.4), 5.38 (dd, J = 9.6, 9.6), 5.66 (dd, J = 3.6, 2.0), 5.74 (dd, J = 9.6, 3.6), 7.55-7.61 (m), 7.70-7.72 (m); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 13.8, 13.9, 22.21, 22.23, 22.24, 22.3, 24.3, 24.4, 24.45, 24.5, 31.1, 31.16, 31.2, 31.3, 33.9, 33.99, 34.0, 62.3, 65.3, 65.8, 69.3, 74.8, 94.9, 124.4, 129.5, 131.8, 140.1 172.1, 172.2, 172.3, 173.2; MS (FAB) m/z (%): 703 (MNa⁺, 33); HRMS (FAB) calcd for C₃₆H₅₄O₁₀Na (MNa⁺): 703.3492; found: 703.3481.

【0258】

(3) 上記(2)で得た得られた化合物1.21gおよびアルコール体(6-O-tert-ブチルジメチルシリル-2, 3:4, 5-ジ-O-イソプロピリデン-D-マンニトール)1.00gとを用い、製造例1(1)と同様に処理して、化合物(6-O-tert-ブチルジメチルシリル-2, 3:4, 5-ジ-O-イソプロピリデン-D-マンニトール-1-イル 2, 3, 4, 6-テトラ-O-ヘキサノイル-α-D-マンノピラノシド)245mgを得た。

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹H NMR (700 MHz, CDCl₃) δ: 0.090 (s), 0.093 (s), 0.88 (t, J = 7.0 Hz), 0.89 (t, J = 7.0 Hz), 0.90 (t, J = 7.0 Hz), 0.91 (s), 1.21-1.35 (m), 1.36 (s), 1.38 (s), 1.46 (s), 1.47 (s), 1.52-1.67 (m), 2.18 (dt, J = 15.6, 7.6 Hz), 2.21 (dt, J = 15.6, 7.6 Hz), 2.24 (dt, J = 15.6, 7.6 Hz), 2.28 (dt, J = 15.6, 7.6 Hz), 2.34 (dt, J = 15.6, 7.6 Hz), 2.368 (dt, J = 15.6, 7.6 Hz), 2.374 (dt, J = 15.6, 7.6 Hz), 2.41 (dt, J = 15.6, 7.6 Hz), 3.64 (dd, J = 9.8, 5.6 Hz), 3.68 (dd, J = 10.4, 4.0 Hz), 3.73 (dd, J = 9.8, 6.0 Hz), 3.81 (dd, J = 10.4, 8.6 Hz), 4.06 (ddd, J = 10.0, 5.0, 2.2 Hz), 4.11 (dd, J = 12.3, 2.2 Hz), 4.22 (ddd, J = 8.6, 5.8, 4.0 Hz), 4.25 (dd, J = 12.3, 5.0 Hz), 4.28 (dd, J = 6.2, 5.8 Hz), 4.39 (ddd, J = 6.2, 6.0, 5.6 Hz), 4.43 (dd, J = 6.2, 6.2 Hz), 4.83 (d, J = 1.6 Hz), 5.24 (dd, J = 2.4, 1.6 Hz), 5.33 (dd, J = 10.0, 10.0 Hz), 5.35 (dd, J = 10.0, 2.4 Hz); ¹³C NMR (175 MHz, CDCl₃) δ: -5.5, -5.4, 13.8, 13.86, 13.90, 18.4, 22.25, 22.27, 22.29, 24.38, 24.43, 24.5, 24.6, 25.4, 25.9, 27.4, 27.9, 31.16, 31.20, 31.3, 34.01, 34.03, 34.06, 34.10, 62.05, 62.14, 65.6, 67.6, 68.8, 69.0, 69.2, 75.0, 75.1, 75.6, 77.0, 97.8, 108.6, 108.8, 172.3, 172.7, 173.4.

【0259】

(4) 上記(3)で得た化合物31.2mgを、製造例1(6)と同様に処理して、D-マンニトール-1-イル 2, 3, 4, 6-テトラ-O-ヘキサノイル-α-D-マンノピラノシド14.6mgを得た。収率59%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹H NMR (700 MHz, CD₃OD) δ: 0.89 (t, J = 7.2 Hz), 0.90 (t, J = 7.2 Hz), 0.925 (t, J = 7.2 Hz), 0.931 (t, J = 7.2 Hz), 1.23-1.40 (m), 1.51-1.59 (m), 1.62-1.70 (m), 2.199 (dt, J = 15.8, 7.4 Hz), 2.203 (dt, J = 15.8, 7.4 Hz), 2.27 (dt, J = 15.8, 7.4 Hz).

8, 7.4 Hz), 2.31 (dt, J = 15.8, 7.4 Hz), 2.34 (dt, J = 15.8, 7.4 Hz), 2.36 (dt, J = 15.8, 7.4 Hz), 2.39 (dt, J = 15.4, 7.2 Hz), 2.44 (dt, J = 15.4, 7.2 Hz), 3.63 (dd, J = 11.0, 6.0 Hz), 3.69 (ddd, J = 8.2, 6.0, 3.7 Hz), 3.74 (dd, J = 10.0, 2.0 Hz), 3.80 (d, J = 8.2 Hz), 3.81 (dd, J = 11.0, 3.7 Hz), 3.85 (ddd, J = 8.2, 5.6, 2.0 Hz), 3.88 (dd, J = 10.0, 5.6 Hz), 4.12 (dd, J = 12.4, 2.2 Hz), 4.18 (dd, J = 9.8, 4.0, 2.2 Hz), 4.25 (dd, J = 12.2, 4.0 Hz), 4.86 (brs), 5.32-5.33 (m), 5.34-5.36 (m); ^{13}C NMR (175 MHz, CD_3OD) δ : 14.2, 14.3, 23.3, 23.37, 23.40, 23.45, 25.5, 25.61, 25.63, 25.9, 32.3, 32.4, 34.9, 34.97, 35.01, 35.1, 63.1, 65.2, 66.8, 69.9, 70.6, 70.9, 71.05, 71.12, 71.2, 73.0, 99.2, 173.9, 174.06, 174.13, 175.1.

10

【0260】

また、上記(3)において用いた無水ヘキサノ酸に代えて、塩化オクタノイル、塩化プロピオニルを、それぞれ用いる他は、上記と同様に実施することにより、化合物A(D-マンニトール-1-イル 2, 3, 4, 6-テトラ-O-オクタノイル- α -D-マンノピラノサイド)、化合物B(D-マンニトール-1-イル 2, 3, 4, 6-テトラ-O-プロピオニル- α -D-マンノピラノサイド)を得た。

得られた化合物A、Bの物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

化合物Aの物理及び分光学的恒数： ^1H NMR (700 MHz, CD_3OD) δ : 0.893 (t, J = 7.2 Hz), 0.896 (t, J = 7.2 Hz), 0.90 (t, J = 7.2 Hz), 0.91 (t, J = 7.2 Hz), 1.28-1.40 (m), 1.52-1.58 (m), 1.62-1.70 (m), 2.19 (dt, J = 15.8, 7.4 Hz), 2.21 (dt, J = 15.8, 7.4 Hz), 2.26 (dt, J = 15.8, 7.4 Hz), 2.31 (dt, J = 15.8, 7.4 Hz), 2.34 (dt, J = 15.8, 7.4 Hz), 2.37 (dt, J = 15.8, 7.4 Hz), 2.39 (dt, J = 15.4, 7.2 Hz), 2.44 (dt, J = 15.4, 7.2 Hz), 3.63 (dd, J = 11.2, 6.0 Hz), 3.69 (ddd, J = 8.6, 6.0, 3.6 Hz), 3.74 (dd, J = 10.0, 2.0 Hz), 3.80 (d, J = 8.6 Hz), 3.81 (dd, J = 11.2, 3.6 Hz), 3.85 (ddd, J = 8.6, 5.8, 2.0 Hz), 3.88 (dd, J = 10.0, 5.8 Hz), 4.11 (dd, J = 12.2, 2.2 Hz), 4.18 (ddd, J = 9.8, 3.8, 2.2 Hz), 4.26 (dd, J = 12.2, 3.8 Hz), 4.87 (d, J = 1.6 Hz), 5.33 (dd, J = 3.2, 1.6 Hz), 5.35 (dd, J = 9.8, 3.2 Hz), 5.37 (dd, J = 9.8, 9.8 Hz); ^{13}C NMR (175 MHz, CD_3OD) δ : 14.4, 14.45, 14.48, 23.7, 23.8, 25.8, 25.96, 25.98, 26.3, 30.1, 30.15 (4C), 30.19, 30.21, 30.25, 32.86, 32.92, 33.0, 34.9, 35.0, 35.1, 35.2, 63.0, 65.2, 66.8, 69.9, 70.6, 70.9, 71.08, 71.14, 71.2, 73.0, 99.2, 173.8, 174.0, 174.1, 175.0.

20

30

化合物Bの物理及び分光学的恒数： ^1H NMR (700 MHz, CD_3OD) δ : 1.04 (t, J = 7.6 Hz), 1.08 (t, J = 7.6 Hz), 1.14 (t, J = 7.6 Hz), 1.17 (t, J = 7.6 Hz), 2.22 (q, J = 7.6 Hz), 2.29 (dq, J = 16.4, 7.6 Hz), 2.33 (dq, J = 16.4, 7.6 Hz), 2.36 (dq, J = 16.6, 7.6 Hz), 2.38 (dq, J = 16.6, 7.6 Hz), 2.42 (dq, J = 16.6, 7.6 Hz), 2.45 (dq, J = 16.6, 7.6 Hz), 3.63 (dd, J = 11.2, 6.0 Hz), 3.69 (ddd, J = 8.2, 6.0, 3.6 Hz), 3.74 (dd, J = 9.8, 2.0 Hz), 3.79-3.81 (m), 3.81 (dd, J = 11.2, 3.6 Hz), 3.85 (dd, J = 8.0, 5.8, 2.0 Hz), 3.88 (dd, J = 9.8, 5.8 Hz), 4.13 (dd, J = 12.2, 2.2 Hz), 4.18 (ddd, J = 10.0, 4.2, 2.2 Hz), 4.27 (dd, J = 12.2, 4.2 Hz), 4.87 (d, J = 1.6 Hz), 5.32 (dd, J = 10.0, 10.0 Hz), 5.33 (dd, J = 3.2, 1.6 Hz), 5.36 (d, J = 10.0, 3.2 Hz); ^{13}C NMR (175 MHz, CD_3OD) δ : 9.2, 9.38, 9.41, 9.5, 28.28, 28.30, 28.32, 63.1, 65.2, 67.1, 69.9, 70.7, 71.0, 71.05, 71.14, 71.17, 71.22, 73.1, 99.1, 174.8, 174.85, 174.91, 175.7.

40

【0261】

製造例27

(1) 化合物(フェニル 4, 6-O-ベンジリデン-3-O-p-メトキシベンジル-1-チオ- α -D-マンノピラノシド) 4.28 gを、製造例1(3)と同様に処理して、化合物(フェニル 4, 6-O-ベンジリデン-3-O-p-メトキシベンジル-2-O-オクタノイル-1-チオ- α -D-マンノピラノシド) 9.81 gを得た。収率94%

50

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

[α]_D 85.7 (c 1.00, CHCl₃); IR (neat) cm⁻¹: 1740; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.87 (t, J = 7.2 Hz), 1.24-1.33(m), 1.64 (tt, J = 7.2, 7.2 Hz), 2.40 (t, J = 7.2 Hz), 3.80 (s), 3.85 (dd, J = 10.0, 10.0 Hz), 3.99 (dd, J = 10.0, 3.2 Hz), 4.10 (dd, J = 10.0, 10.0 Hz), 4.22 (dd, J = 10.0, 4.8 Hz), 4.35 (ddd, J = 10.0, 10.0, 4.8 Hz), 4.60 (d, J = 11.6 Hz), 4.65 (d, J = 11.6 Hz), 5.44 (d, J = 1.2 Hz), 5.61 (dd, J = 3.2, 1.2 Hz), 5.63 (s), 6.85 (d, J = 8.8 Hz), 7.27-7.34 (m), 7.37-7.42 (m), 7.44-7.46 (m), 7.50-7.53 (m); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 14.1, 22.6, 24.9, 28.9, 29.0, 31.6, 34.2, 55.2, 65.2, 68.4, 71.0, 71.9, 73.7, 78.5, 87.3, 101.6, 113.8, 126.1, 128.0, 128.2, 128.9, 129.2, 129.5, 129.7, 132.1, 133.1, 137.4, 159.3, 172.9; MS (FAB) m/z (%): 629 (MNa⁺, 6), 73 (100); HRMS (FAB) calcd for C₃₅H₄₂O₇SNa (MNa⁺): 629.2549; found: 629.2529.

【0262】

(2) 上記(1)で得た化合物 357 mg を製造例 16(4)と同様に処理して、化合物(フェニル 2-*O*-オクタノイル-1-チオ- α -D-マンノピラノシド) 188 mg を得た。収率 80%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

[α]_D 114.4 (c 1.01, CHCl₃); IR (neat) cm⁻¹: 3383, 1740; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.87 (t, J = 6.8 Hz), 1.23-1.34 (m), 1.63 (tt, J = 7.2, 7.2 Hz), 1.87 (t, J = 6.4 Hz), 2.34 (d, J = 6.0 Hz), 2.38 (t, J = 7.2 Hz), 2.64 (d, J = 2.8 Hz), 3.87-3.91 (m), 3.91 (ddd, J = 9.2, 9.2, 2.8 Hz), 4.02 (ddd, J = 9.2, 6.0, 2.0 Hz), 4.19 (dt, J = 9.2, 6.0 Hz), 5.37 (d, J = 2.0 Hz), 5.48 (s), 7.29-7.35 (m), 7.48 (dd, J = 7.2, 1.2 Hz); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 14.0, 22.5, 24.8, 28.9, 29.0, 31.6, 34.2, 62.2, 68.5, 70.8, 72.9, 73.4, 86.3, 128.0, 129.2, 132.2, 133.2, 173.6; MS (FAB) m/z (%): 421 (MNa⁺, 56), 57 (100); HRMS (FAB) calcd for C₂₀H₃₀O₆SNa (MNa⁺): 421.1661; found: 421.1678.

【0263】

(3) 上記(2)で得た化合物 178 mg を、製造例 1(5)と同様に処理して、化合物(フェニル 3, 4, 6-トリ-*O*-ヘキサノイル-2-*O*-オクタノイル-1-チオ- α -D-マンノピラノシド) 310 mg を得た。

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

[α]_D 71.9 (c 1.07, CHCl₃); IR (neat) cm⁻¹: 1748; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.86-0.91 (m), 1.25-1.33 (m), 1.53-1.68 (m), 2.21-2.41 (m), 4.13 (dd, J = 12.4, 1.6 Hz), 4.26 (dd, J = 12.4, 5.6 Hz), 4.54 (ddd, J = 10.0, 5.6, 1.6 Hz), 5.32 (dd, J = 10.0, 3.2 Hz), 5.37 (dd, J = 10.0, 10.0 Hz), 5.47 (d, J = 1.2 Hz), 5.52 (dd, J = 3.2, 1.2 Hz), 7.28-7.33 (m), 7.47-7.50 (m); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 13.78, 13.84, 14.0, 22.21, 22.2, 22.5, 24.3, 24.4, 24.5, 24.9, 28.9, 29.0, 31.1, 31.2, 31.3, 31.6, 33.89, 33.94, 34.0, 34.1, 62.2, 65.9, 69.3, 69.7, 70.7, 85.8, 128.0, 129.1, 131.9, 132.8, 172.3, 172.5, 172.6, 173.3; MS (FAB) m/z (%): 715 (MNa⁺, 4), 73 (100); HRMS (FAB) calcd for C₃₈H₆₀O₉SNa (MNa⁺): 715.3856; found: 715.3867.

【0264】

(4) 上記(3)で得た化合物 553 mg を、製造例 26(2)と同様に処理して、化合物(フェニル 3, 4, 6-トリ-*O*-ヘキサノイル-2-*O*-オクタノイル-1-チオ- α -D-マンノピラノシド S-オキサイド) 420 mg を得た。

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

[α]_D -56.3 (c 1.08, CHCl₃); IR (neat) cm⁻¹: 1748, 1045; ¹H NMR (700 MHz, CDCl₃) δ : 0.87 (t, J = 7.0 Hz), 0.88 (t, J = 7.0 Hz), 0.90 (t, J = 7.0 Hz), 0.91 (t, J = 7.0 Hz), 1.21-1.36 (m), 1.53-1.68 (m), 2.17-2.38 (m), 4.18 (dd, J = 12.4, 2.2 Hz), 4.24 (dd, J = 12.4, 5.5 Hz), 4.55 (d, J = 1.6 Hz), 4.59 (ddd, J = 9.8,

5.5, 2.2 Hz), 5.38 (dd, $J = 9.8, 9.8$ Hz), 5.66 (dd, $J = 3.6, 1.6$ Hz), 5.74 (dd, $J = 9.8, 3.6$ Hz), 7.55-7.72 (m); ^{13}C NMR (175 MHz, CDCl_3) δ : 13.8, 13.9, 14.0, 22.2, 22.3, 22.6, 24.35, 24.45, 24.49, 24.8, 28.8, 29.0, 31.17, 31.20, 31.3, 31.6, 33.9, 33.97, 34.00, 34.02, 62.3, 65.3, 65.8, 69.3, 74.8, 94.9, 124.4, 129.5, 131.8, 140.1, 172.1, 172.2, 172.3, 173.2; MS (FAB) m/z (%): 731 (MNa^+ , 8), 73 (100); HRMS (FAB) calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{60}\text{O}_{10}\text{SNa}$ (MNa^+): 731.3805; found: 731.3799.

【0265】

(5) 上記(4)で得た得られた化合物100mgおよびアルコール体(6-tert-ブチルジメチルシリル-2,3:4,5-ジ- O -イソプロピリデン-D-マンニトール)63.6mgとを用い、製造例1(1)と同様に処理して、化合物A(6-tert-ブチルジメチルシリル-2,3:4,5-ジ- O -イソプロピリデン-D-マンニトール-1-イル 3,4,6-トリ- O -ヘキサノイル-2- O -オクタノイル- α -D-マンノピラノシド)17.6mg、化合物B(3,4,6-トリ- O -ヘキサノイル-2- O -オクタノイル- β -D-マンノピラノシド-(1 $\rightarrow$ 6)-1- O -tert-ブチルジメチルシリル-2,3:4,5-ジ- O -イソプロピリデン-D-マンニトール オルトエステル)50.1mg、化合物C(3,4,6-トリ- O -ヘキサノイル-2- O -オクタノイル- α -D-マンノピラノース)23.7mgを得た。

得られた化合物A~Cの物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

化合物Aの物理及び分光学的恒数: $[\alpha]_{24\text{D}} 21.2$ (c 0.83, CHCl_3); IR (neat) cm^{-1} : 1748; ^1H NMR (700 MHz, CDCl_3) δ : 0.090 (s), 0.093 (s), 0.87-0.91 (m), 0.91 (s), 1.21-1.35 (m), 1.36 (s), 1.38 (s), 1.46 (s), 1.47 (s), 1.54 (ddt, $J = 7.6, 7.6, 7.6$ Hz), 1.57 (ddt, $J = 7.6, 7.6, 7.6$ Hz), 1.64 (ddt, $J = 7.6, 7.6, 7.6$ Hz), 2.18 (dt, $J = 15.6, 7.6$ Hz), 2.21 (dt, $J = 15.6, 7.6$ Hz), 2.24 (dt, $J = 15.6, 7.6$ Hz), 2.28 (dt, $J = 15.6, 7.6$ Hz), 2.34 (dt, $J = 15.6, 7.6$ Hz), 2.369 (dt, $J = 15.6, 7.6$ Hz), 2.374 (dt, $J = 15.6, 7.6$ Hz), 2.40 (dt, $J = 15.6, 7.6$ Hz), 3.64 (dd, $J = 9.8, 5.6$ Hz), 3.68 (dd, $J = 10.4, 4.0$ Hz), 3.73 (dd, $J = 9.8, 6.2$ Hz), 3.81 (dd, $J = 10.4, 8.6$ Hz), 4.06 (ddd, $J = 9.8, 5.0, 2.2$ Hz), 4.11 (dd, $J = 12.4, 2.2$ Hz), 4.22 (ddd, $J = 8.6, 6.2, 4.0$ Hz), 4.25 (dd, $J = 12.4, 5.0$ Hz), 4.28 (dd, $J = 6.2, 6.2$ Hz), 4.39 (ddd, $J = 6.2, 6.2, 5.6$ Hz), 4.43 (dd, $J = 6.2, 6.2$ Hz), 4.83 (d, $J = 1.6$ Hz), 5.24 (dd, $J = 2.2, 1.6$ Hz), 5.32-5.35 (m); ^{13}C NMR (175 MHz, CDCl_3) δ : -5.56, -5.41, 13.8, 13.9, 14.0, 18.3, 22.2, 22.3, 22.6, 24.38, 24.42, 24.5, 25.0, 25.4, 25.9, 27.4, 27.9, 28.9, 29.0, 31.2, 31.3, 31.7, 34.00, 34.03, 34.1, 62.0, 62.1, 65.6, 67.6, 68.8, 68.9, 69.2, 75.0, 75.1, 75.5, 77.0, 97.8, 108.6, 108.8, 172.3, 172.7, 173.4; MS (FAB) m/z (%): 981 (MNa^+ , 10), 73 (100); HRMS (FAB) calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{90}\text{O}_{15}\text{SiNa}$ (MNa^+): 981.5947; found: 981.5952. 化合物Bの物理及び分光学的恒数: $[\alpha]_{26\text{D}} -2.21$ (c 1.69, CHCl_3); IR (neat) cm^{-1} : 1748; ^1H NMR (700 MHz, CDCl_3) δ : 0.07 (s), 0.08 (s), 0.87-0.92 (m), 0.89 (s), 1.24-1.35 (m), 1.36 (s), 1.37 (s), 1.456 (s), 1.465 (s), 1.48-1.54 (m), 1.55-1.64 (m), 1.95 (ddd, $J = 13.8, 10.6, 5.8$ Hz), 2.00 (ddd, $J = 13.8, 10.6, 5.8$ Hz), 2.24 (dt, $J = 15.6, 7.6$ Hz), 2.28 (dt, $J = 15.6, 7.6$ Hz), 2.30 (dt, $J = 15.6, 7.6$ Hz), 2.32 (dt, $J = 15.6, 7.6$ Hz), 2.34 (dt, $J = 15.6, 7.6$ Hz), 2.37 (dt, $J = 15.6, 7.6$ Hz), 3.44 (dd, $J = 9.2, 4.6$ Hz), 3.57 (dd, $J = 10.4, 4.0$ Hz), 3.62 (dd, $J = 9.2, 7.4$ Hz), 3.64 (ddd, $J = 9.8, 4.6, 2.4$ Hz), 3.75 (dd, $J = 10.4, 8.0$ Hz), 4.11 (dd, $J = 12.2, 2.4$ Hz), 4.13 (ddd, $J = 8.0, 5.8, 4.0$ Hz), 4.21 (dd, $J = 12.2, 4.6$ Hz), 4.32 (dd, $J = 7.6, 5.8$ Hz), 4.34 (ddd, $J = 7.4, 5.6, 4.6$ Hz), 4.42 (dd, $J = 7.6, 5.6$ Hz), 4.58 (dd, $J = 4.0, 2.6$ Hz), 5.13 (dd, $J = 9.8, 4.0$ Hz), 5.30 (dd, $J = 9.8, 9.8$ Hz), 5.47 (d, $J = 2.6$ Hz); ^{13}C NMR (175 MHz, CDCl_3) δ : -5.6, -5.4, 13.83, 13.84, 13.9, 14.1, 18.3, 22.2, 22.3, 22.6, 23.7, 24.4, 24.5, 25.4, 25.5, 25.9, 27.6, 27.7, 29.2, 29.6, 31.16, 31.18, 31.3, 31.9, 33.96, 33.99, 34.01, 38.2, 61.0, 62.0, 62.2, 65.0, 70.4, 71.4, 75.1, 75.2, 75.3, 76.6, 77.1, 97.2, 10

8.4, 108.6, 125.4, 172.1, 173.1, 173.4; MS (FAB) m/z (%): 981 (MNa⁺, 6), 73 (100); HRMS (FAB) calcd for C₅₀H₉₀O₁₅SiNa (MNa⁺): 981.5947; found: 981.5963.

化合物Cの物理及び分光学的恒数: $[\alpha]_{22D}$ 4.4 (c 1.05, CHCl₃); IR (neat) cm⁻¹: 3445, 1748; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.86-0.92 (m), 1.21-1.40 (m), 1.52-1.68 (m), 2.15-2.46 (m), 3.18 (d, J = 4.0 Hz), 4.16 (dd, J = 12.0, 2.4 Hz), 4.21 (dd, J = 12.0, 4.4 Hz), 4.23 (ddd, J = 10.0, 4.4, 2.4 Hz), 5.23 (dd, J = 4.0, 2.0 Hz), 5.29 (dd, J = 3.2, 2.0 Hz), 5.34 (dd, J = 10.0, 10.0 Hz), 5.43 (dd, J = 10.0, 3.2 Hz); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 13.8, 13.9, 14.0, 22.2, 22.3, 22.6, 24.3, 24.4, 24.5, 24.9, 28.9, 29.0, 31.2, 31.3, 31.7, 34.01, 34.03, 34.2, 62.3, 65.8, 68.6, 68.8, 69.7, 92.3, 172.4, 172.6, 172.8, 173.5; MS (FAB) m/z (%): 623 (MNa⁺, 39), 99 (100); HRMS (FAB) calcd for C₃₂H₅₆O₁₀Na (MNa⁺): 623.3771; found: 623.3765.

【0266】

(6) 上記(5)で得た化合物A 8.3 mgを、製造例1(6)と同様に処理して、D-マンニトール-1-イル 3, 4, 6-トリ-*O*-ヘキサノイル-2-*O*-オクタノイル- α -D-マンノピラノシド 4.6 mgを得た。収率70%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

$[\alpha]_{23D}$ 17.5 (c 0.45, CHCl₃); IR (neat) cm⁻¹: 3449, 1748; ¹H NMR (700 MHz, CD₃OD) δ : 0.901 (t, J = 7.2 Hz), 0.902 (t, J = 7.2 Hz), 0.91 (t, J = 7.2 Hz), 0.93 (t, J = 7.2 Hz), 1.24-1.39 (m), 1.52-1.60 (m), 1.63-1.70 (m), 2.19 (dt, J = 15.8, 7.6 Hz), 2.22 (dt, J = 15.8, 7.6 Hz), 2.27 (dt, J = 15.8, 7.4 Hz), 2.31 (dt, J = 15.8, 7.4 Hz), 2.34 (dt, J = 15.6, 7.4 Hz), 2.37 (dt, J = 15.8, 7.4 Hz), 2.39 (dt, J = 15.8, 7.4 Hz), 2.45 (dt, J = 15.8, 7.4 Hz), 3.64 (dd, J = 11.0, 6.0 Hz), 3.70 (ddd, J = 8.2, 6.0, 3.6 Hz), 3.74 (dd, J = 10.0, 2.0 Hz), 3.81 (d, J = 8.2 Hz and d, J = 8.6 Hz), 3.82 (dd, J = 11.0, 3.6 Hz), 3.85 (ddd, J = 8.6, 5.8, 2.0 Hz), 3.89 (dd, J = 10.0, 5.8 Hz), 4.13 (dd, J = 12.4, 2.0 Hz), 4.18 (ddd, J = 10.0, 4.0, 2.0 Hz), 4.26 (dd, J = 12.4, 4.0 Hz), 4.86 (d, J = 1.8 Hz), 5.34 (dd, J = 3.0, 1.8 Hz), 5.36 (dd, J = 10.0, 3.0 Hz), 5.37 (dd, J = 10.0, 10.0 Hz, 1H, OCH); ¹³C NMR (175 MHz, CD₃OD) δ : 14.2, 14.3, 14.4, 23.35, 23.37, 23.4, 23.7, 25.5, 25.62, 25.63, 26.3, 30.16, 30.21, 32.36, 32.44, 32.9, 34.9, 34.99, 35.03, 35.2, 63.1, 65.2, 66.8, 69.9, 70.6, 70.9, 71.06, 71.14, 71.2, 73.0, 99.2, 173.8, 174.06, 174.12, 175.05; MS (FAB) m/z (%): 787 (MNa⁺, 9), 73 (100); HRMS (FAB) calcd for C₃₈H₆₈O₁₅Na (MNa⁺): 787.4456; found: 787.4433.

【0267】

製造例28

(1) 製造例12(2)で得た化合物(6-*O*-tert-ブチルジメチルシリル-2, 3:4, 5-ジ-*O*-イソプロピリデン-D-マンニトール-1-イル β -D-マンノピラノシド) 30.0 mg (0.0557 mmol)、N、N-ジメチル-4-アミノピリジン(DMAP) 34.0 mg (0.278 mmol)の塩化メチレン(5.6 mL)溶液にピリジン0.023 mL (0.278 mmol)を加え攪拌した。そこへ、酪酸無水物0.045 mL (0.278)を滴下し、8時間攪拌した。反応溶液に水を加えた後、塩化メチレンで抽出した。有機層を飽和重曹水、水、飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下、溶媒を留去して得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=30:1)で精製し、エステル体(6-*O*-tert-ブチルジメチルシリル-2, 3:4, 5-ジ-*O*-イソプロピリデン-D-マンニトール-1-イル 2, 3, 4, 6-テトラ-*O*-ブタノイル- β -D-マンノピラノシド) 44.6 mgを得た。収率98%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹³C NMR (100Hz, CDCl₃) δ : -5.6, -5.5, 13.53, 13.55, 13.6, 13.7, 18.0, 18.26, 18.29, 18.5, 25.3, 25.5, 25.9, 27.6, 27.9, 35.8, 35.92, 35.94, 36.0, 62.2, 62.3, 6

5.6, 68.2, 68.5, 71.1, 72.6, 75.0, 75.2, 75.7, 76.8, 98.4, 108.4, 108.7, 172.2, 172.4, 172.6, 173.2.

【0268】

(2) 上記(1)で得た化合物31. 1mgを、製造例1(6)と同様に処理して、D-マンニトール-1-イル 2, 3, 4, 6-テトラ-オ-ブタノイル-β-D-マンノピラノシド15. 5mgを得た。収率65%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹³C NMR (100Hz, CD₃OD) δ: 13.90, 13.91, 14.02, 14.04, 19.1, 19.3, 19.6, 36.8, 36.9, 37.0, 63.1, 65.2, 66.9, 70.4, 71.0, 71.1, 71.7, 72.7, 73.0, 73.5, 73.7, 100.5, 173.7, 173.8, 174.6, 174.8.

10

【0269】

また、上記(1)において用いた酪酸無水物に代えて、吉草酸無水物、ヘプタン酸無水物を、それぞれ用いる他は、上記と同様に実施することにより、化合物A(D-マンニトール-1-イル 2, 3, 4, 6-テトラ-オ-ペンタノイル-β-D-マンノピラノサイド)、化合物B(D-マンニトール-1-イル 2, 3, 4, 6-テトラ-オ-ヘプタノイル-β-D-マンノピラノサイド)を得た。

得られた化合物A、Bの物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

化合物Aの物理及び分光学的恒数: ¹³C NMR (100Hz, CD₃OD) δ: 14.0, 14.10, 14.13, 23.2, 23.3, 27.9, 28.02, 28.05, 28.4, 34.7, 34.8, 63.1, 65.2, 66.9, 70.5, 71.0, 71.1, 71.7, 72.7, 73.0, 73.5, 73.7, 100.5, 173.8, 173.9, 174.8, 175.0.

20

化合物Bの物理及び分光学的恒数: ¹³C NMR (100Hz, CD₃OD) δ: 14.38, 14.42, 14.5, 23.5, 23.6, 23.7, 25.7, 25.87, 25.91, 26.3, 29.85, 29.88, 29.93, 29.95, 32.6, 32.67, 32.69, 32.8, 34.9, 34.97, 35.02, 35.2, 63.0, 65.2, 66.8, 70.5, 71.0, 71.2, 71.7, 72.7, 73.0, 73.5, 73.7, 100.6, 173.76, 173.82, 174.7, 175.0.

【0270】

参考例1

(1) 文献(J. Org. Chem., 2006, 71, 3064-3070)記載の化合物(300mg)を、DMF中、水素化ナトリウムの存在下に、パラメトキシベンジルクロライドで処理し、化合物(フェニル 3-オ-ベンジル-4, 6-オ-ベンジリデン-2-オ-p-メトキシベンジル-1-チオ-α-D-マンノピラノサイド)316mgを得た。収率63%

30

【0271】

(2) 上記(1)で得た化合物7. 97gを、塩化メチレン中でメタクロロ過安息香酸3. 01gを用いて処理し、マンノシルスルフォキシド化合物

(化学名: フェニル 3-オ-ベンジル-4, 6-オ-ベンジリデン-2-オ-p-メトキシベンジル-1-チオ-α-D-マンノピラノサイド S-オキサイド)5. 43gを得た。

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 3.75 (1H, dd, J = 10.0, 10.0), 3.78 (3H, s), 4.10 (1H, ddd, J = 10.0, 9.2, 4.8), 4.21 (1H, dd, J = 10.0, 4.8), 4.27 (1H, dd, J = 10.0, 2.8), 4.31 (1H, dd, J = 10.0, 9.2), 4.38 (1H, d, J = 2.8), 4.47 (1H, brs), 4.51 (2H, s), 4.64 (1H, d, J = 12.0), 4.81 (1H, d, J = 12.0), 5.62 (1H, s), 7.12-7.14 (2H, m), 7.28-7.56 (17H, m). ¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 55.2, 68.2, 70.0, 72.2, 73.0, 73.1, 76.3, 78.0, 97.7, 101.6, 113.7 (2C), 124.3 (2C), 126.0 (2C), 127.6, 127.7 (3C), 128.2 (2C), 128.3 (3C), 128.9, 129.3 (2C), 129.9 (2C), 131.5, 137.3, 138.3, 159.3.

40

【0272】

参考例2

(1) 文献(Tetrahedron Lett., 2005, 46, 5393-5397)記載のアルコール体300mgを、DMF中、水素化ナトリウムの存在下に、ベン

50

ジブロマイドで処理し、その水酸基を一つだけベンジル基で保護した化合物（6-*O*-ベンジル-2, 3:4, 5-*O*-イソプロピリデン-D-マンニトール）316mgを得た。収率78%

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.33 (s, 3H, CH_3), 1.38 (s, 3H, CH_3), 1.48 (s, 3H, CH_3), 1.50 (s, 3H, CH_3), 2.42 (t, $J = 6.4$ Hz, 1H, OH), 3.55 (dd, $J = 9.2, 4.8$ Hz, 1H, OCH), 3.60-3.69 (m, 3H, $3 \times \text{OCH}$), 4.16 (ddd, $J = 6.4, 6.4, 6.4$ Hz, 1H, OCH), 4.22 (dd, $J = 6.0, 6.0$ Hz, 1H, OCH), 4.36-4.42 (m, 2H, $2 \times \text{OCH}$), 4.49 (d, $J = 11.6$ Hz, 1H, OCHHP), 4.58 (d, $J = 11.6$ Hz, 1H, OCHHP), 7.29-7.38 (m, 5H, Ar); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 25.2, 25.5, 27.3, 27.4, 61.8, 68.5, 73.7, 74.9, 75.0, 75.2, 77.2, 108.6, 109.0, 128.0, 128.1 (2C), 128.5 (2C), 137.3

10

【0273】

参考例 3

(1) D-グルコース 5.4gを、濃塩酸中、エタノールで処理して、アルデヒド基がチオアセタール化された化合物 3.5gを得た。

【0274】

(2) 上記(1)で得た化合物 3.4gを、アセトン中、濃硫酸の存在下に、室温で、1時間処理して、水酸基をアセタールで保護した化合物を得、これを精製することなく、ピリジン中で、tert-ブチルジメチルシリルクロライドで処理し、4位の水酸基がtert-ブチルジメチルシリル化された化合物を取得した。ついで、この化合物をアセトン中、 -78°C で、N-ブromoコハク酸イミドで処理して、チオアセタール基を脱離したのち、エタノール中、水素化ホウ素ナトリウムで処理することによって、アルデヒドが還元されたアルコール体 879mgを得た。

20

得られた化合物の物理及び分光学的恒数は以下のとおりであった。

^1H -NMR (CDCl_3) δ : 0.11 (3H, s), 0.13 (3H, s), 0.90 (9H, s), 1.33 (3H, s), 1.39 (3H, s), 1.41 (6H, s), 3.67-4.60 (8H, m). ^{13}C -NMR (CDCl_3) δ : -4.38, -4.07, 18.2, 25.1, 25.9 (3C), 26.4, 26.9, 27.0, 62.3, 66.4, 72.9, 76.5, 77.2, 79.5, 108.6, 108.8.

【0275】

参考例 4

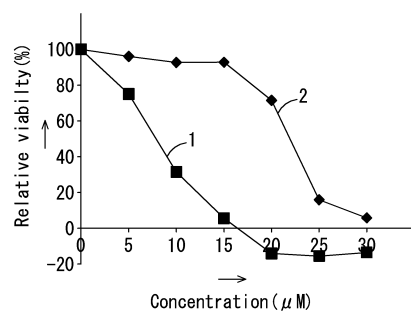
30

(1) 文献 (Org. Biomol. Chem. 2003, 1, 3692-3697) 記載の方法により合成したアルコール体 (2, 3-イソプロピリデン-エリトリトール) 1.78gを、DMF中、tert-ブチルジメチルシリルクロライドおよび水素化ナトリウムで処理することによって、アルコール体 (1-*O*-tert-ブチルジメチルシリル-2, 3-*O*-イソプロピリジンデンエリトリトール および 4-*O*-tert-ブチルジメチルシリル-2, 3-*O*-イソプロピリデンエリトリトール) 0.99gを得た。

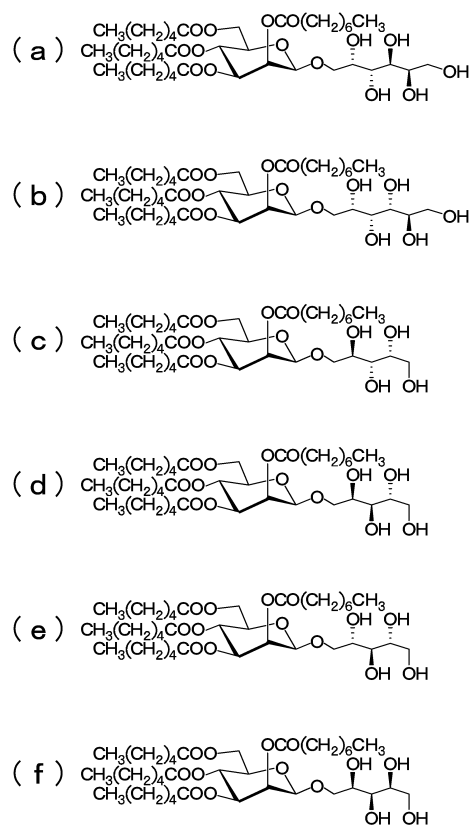
化合物の物理及び分光学的恒数: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.106 (3H, s), 0.109 (3H, s), 0.91 (9H, s), 1.36 (3H, s), 1.42 (3H, s), 3.68 (1H, dd, $J = 10.6, 4.0$), 3.76 (1H, dd, $J = 10.6, 6.0$), 3.79 (1H, ddd, $J = 7.8, 7.2, 5.6$), 3.81 (1H, dd, $J = 12.0, 7.2$), 4.22 (1H, ddd, $J = 7.8, 6.0, 4.0$), 4.34 (1H, dd, $J = 12.0, 5.6$). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : -5.68, -5.62, 18.1, 25.1, 25.7 (3C), 27.7, 60.7, 61.5, 76.7, 77.3, 108.3.

40

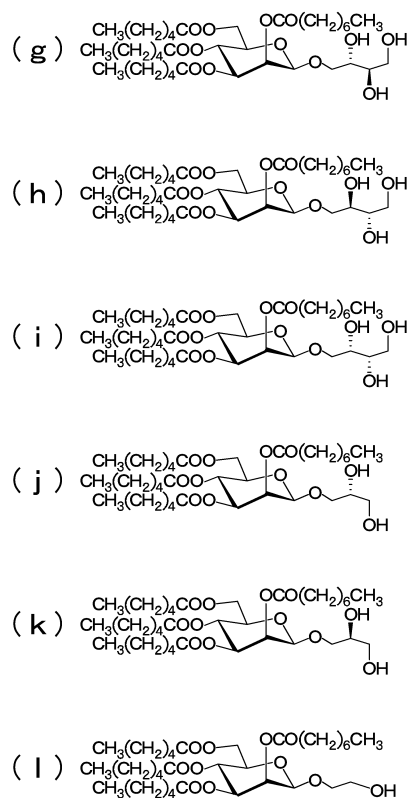
【図 1】



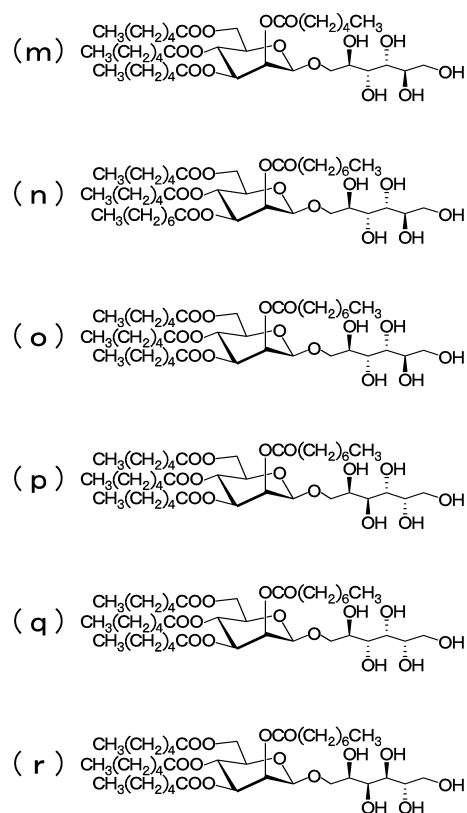
【図 2】



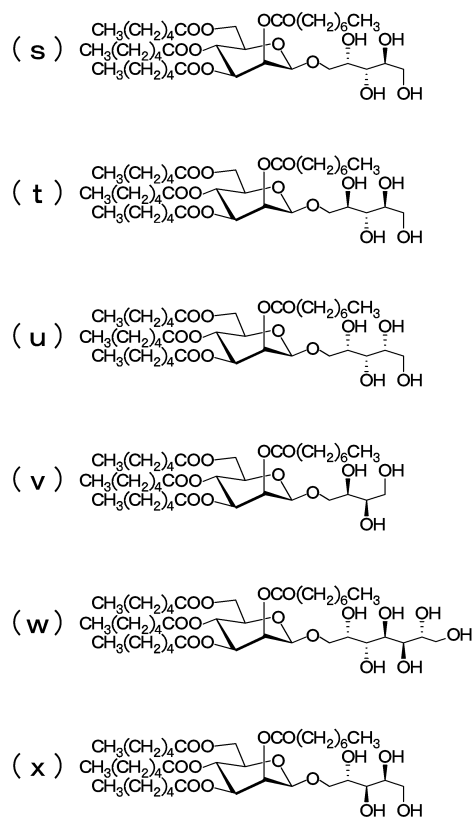
【図 3】



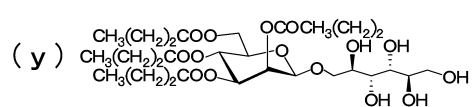
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

- (72)発明者 喜多 綾子
大阪府東大阪市小若江3-4-1 学校法人近畿大学内
- (72)発明者 久能 樹
大阪府東大阪市小若江3-4-1 学校法人近畿大学内

審査官 吉田 佳代子

- (56)参考文献 特開2009-126820 (JP, A)
特開2008-260715 (JP, A)
Cancer Res. 1999 Jan 15;59(2):482-6

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
A61K 31/00-33/44
CAplus/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN)