

[Heterocycles, 22, 803 (1984)]

Reduction of the Herbicide Diquat with Sodium Borohydride-Nickel(II) chloride : Structure of the Two Isomeric Perhydro-8a, 10a-diazaphenanthrenes

SHIGEO UKAI, SHOZI KAWASE*, SUSUMU KANNO*,
TADASHI KIHO, MASARU KIDO**, IWAO MIURA**

NaBH₄-NiCl₂による除草剤 Diquat の還元——二種の立体異性体 Perhydro-8a, 10a-diazaphenanthrene の構造について

鶴飼茂夫, 河瀬章司*, 管野 進*, 木方 正, 木戸 勝**,
三浦 巖**

除草剤 diquat〔9, 10-dihydro-8a, 10a-diazaphenanthrene dibromide (I)〕の NaBH₄-NiCl₂ 系還元における完全還元生成物は GC 上で2本のピーク(II及びIII)として観察されるが、これら2本のピークに起因する完全還元物質(II, III) perhydro-8a, 10a-diazaphenanthrene の C-4a, C-4b における H 原子の *cis* 及び *trans* 配置の帰属は ¹H-NMR 及び ¹³C-NMR では解析困難であった。そこで、II及びIIIの臭化水素酸塩の X 線回折構造解析を行った結果、IIIの HBr 塩は *cis*-perhydro-8a, 10a-diazaphenanthrene の HBr 塩と決定された。しかし、IIの HBr 塩は X 線照射によって結晶系が崩壊し測定不能であった。著者らがすでに報告したIの NaBH₄ 単独還元の主還元物(IV)が NaBH₄-NiCl₂ 系還元によりIIを与えることから、IVとIIの C-4a, C-4b における両 H 原子の立体配置は同一であると考えられる。それ故、IVの塩酸塩について X 線回折構造解析を行いIVを *trans*-1, 4, 4a, 4b, 5, 8, 9, 10-octahydro-8a, 10a-diazaphenanthrene と決定した。これによりIIの C-4a, C-4b における両 H 原子は *trans* 配位でありIIは *trans*-perhydro-8a, 10a-diazaphenanthrene であることを明らかにした。

* 岐阜県警察本部鑑識課, ** 大塚製薬天然物化学研究所

[J. Org. Chem., 49, 1022 (1984)]

Nucleobase-Functionalized β -Cyclodextrins. Preparation and Spectral Properties

KATSUYUKI NAGAI, KENJI HAYAKAWA*, KEN KANEMATSU*

核酸塩基を修飾した β -シクロデキストリン類. 合成とスペクトル特性

永井勝幸, 早川謙二*, 兼松 顯*

核酸塩基を β -シクロデキストリンの C-6 位に直接修飾した一置換シクロデキストリンおよび炭素鎖を介して修飾した一置換シクロデキストリン類を合成した。これらの化合物の構造は、各種スペクトルデータおよび元素分析から決定した。また、これらの難揮発性化合物の分子量の決定には、Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry が用いられた。UV および円偏光二色性スペクトルの結果にもとづいて、シクロデキストリンの疎水孔と核酸塩基との相互作用、包接能における炭素鎖の影響、および pH-依存性のコンホメーション変化についての議論を行った。更に、各種核酸塩基存在下におけるこれらのシクロデキストリン誘導体の包接能の結果より、チミン-アデニンのような特異的な塩基間の水素結合を利用することによって核酸塩基の選択的結合の可能性が示唆された。

* 九州大学薬学部