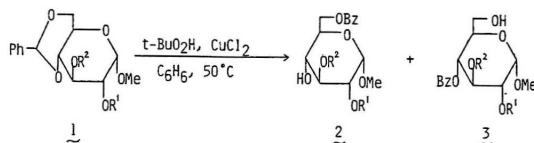


4, 6-O-ベンジリデンアセタール環を有するグルコピラノシド類の α -アチルヒドロパルオキシドによる酸化的環開裂反応

(神奈川大工・東工大理*)佐藤憲一・五十嵐徹太郎・川内啓也*・吉村寿次*・橋本弘信*

1 最近、細川ら¹⁾によってパラジウム触媒存在下で、 α -アチルヒドロパルオキシドを酸化剤としてアセタール環を酸化的に環開裂させる新しい型の反応例が報告されている。我々はこの反応に注目し、Cu触媒を用いて、糖化学においてしばしば用いられるアセタール保護された誘導体、4, 6-O-ベンジリデン- α -D-グルコピラノシド類(1)へ適用を試みた結果、環開裂反応が比較的円滑に進行し、対応する6-O β 体(2)と4-O β 体(3)が得られることを見出したのでその結果について報告する。



2 反応基質としてTable 1に示した8種類の基質を常法により合成し、使用した。また t -BuO₂Hは市販の70%試薬をそのまゝ使用した。基質1(1 mM)とCuCl₂(0.1 mM)をナスフラスコに入れ、Ar置換した後、そこに無水ベンゼン2 mlを加えて室温下で約0.5 hかき混ぜた。ついで t -BuO₂H(6 mM)を加えて温度を50°Cに上げ、さらに12 hかき混ぜた。放冷後、反応液を氷水中に注ぎ込み、CHCl₃で抽出した後、分離し、NMRで構造解析を行った。

3 反応結果をTable 1に示した。この結果より、ほとんどの

基質は反応が比較的円滑に進むことがわかったが、ベンジル誘導体は反応が複雑となり、多くの生成物が得られた。これはBn基自身が反応に関与するためと考えられる。また2/3生成比はBz基で保護した基質を除き、いずれもこの方が高くなる傾向を示した。このことから、アセタール炭素原子と6位酸素原子との間の結合の方が開裂しやすいものと考えられる。これらの結果より、ベンジリデンアセタール環で保護された4位および6位水酸基を酸化的に開裂させる本法は、各種糖誘導体を合成する上で有力な一手法になると考えられる。

Table 1. Results in the oxidative cleavage reaction.

Substrate, 1		Yield (%)	Ratio	%, Recovered
R ¹	R ²	2 + 3	2 / 3	1
Me	Me	83	0.80	12
Bn	Bn	—a)	—	—
Ms	Ms	34	0.63	12
Ts	Ts	45	0.34	18
Ac	Ac	100	0.77	0
Bz	Bz	68	2.40	0
2,3-Epoxy (manno)		61	0.94	22
2,3-Epoxy (allo)		46	0.86	14

a) 11 Spots appeared on TLC.

1) 細川ら, 日化第47春季年会講演予稿集, 1055(1983).

さとうけんいち・いがらまつたろう・かわうちのふや・よしむらじゅうじ・はしもとひろのぶ