3IL37

分枝5，6－ヘキソーセン類のFerrier反応による分枝サイクリトール合成の立体化学

（神奈川大工・東工大理*・いわき明星大理工**）佐藤憲一○佐久間詔悟・高木章光・橋本弘信*・吉村寿次**

1．5,6－ヘキソーセン類は5位の反転、デオキシ化やサイクリトール合成などの重要中間体として知られている。演者らは既に糖の炭素鎖の2，3及び4位に分枝鎖を持つ新規な分枝5，6－ヘキソーセン類の簡便な合成法を確立し、報告するとともにこれらの基質に対し還元反応を行い、6－デオキシ化を行った[1]。今回は分子内アルドール縮合であるFerrier反応を行い、新規な分枝サイクリトールの合成について検討した。その際、新たに不斉炭素が生成し、水酸基の立体配置が異なるα及びβの2種類のサイクリトールの生成が可能であることから、演者らはメチル分枝鎖の立体配置、保護基ならびに反応条件等の違いが生成物の立体配置にどのように反映されるか検討し、知見が得られたので報告する。

2，3．分枝サイクリトール合成の触媒として$Hg(OAc)_2$あるいは$HgCl_2$を用いたが、主に反応収率が良いとされている$Hg(OAc)_2$を用いるFig.1の条件[2]を採用した。基質1～7のヘキソーセンの立体配座は^{1}H－NMRのJ値及び還元反応による結果よりほぼC1配座に近いものであると推定した。1は三級OAc基が脱保護されたα体（$J_{5,6a}$＝3.0Hz、$J_{6a,6e}$＝3.6Hz）を収率70%で与え、2も同様に三級OAc基が脱保護されたα体（$J_{5,6a}$＝2.8Hz、$J_{6a,6e}$＝15Hz）を収率77%で与えた。2，3位をMe基で保護した3はα体（$J_{5,6a}$＝3.4Hz、$J_{6a,6e}$＝15Hz）及びβ体（$J_{5,6a}$＝11.0Hz、$J_{6a,6e}$＝15Hz）を生成比2：3、収率74%で与えた。また触媒を$HgCl_2$に変えると生成比が3：2に逆転することがわかった。4はα体（$J_{5,6a}$＝3.0Hz、$J_{6a,6e}$＝14Hz）を収率81%で与えた。5からはβ体（$J_{4,5}$＝9.8Hz、$J_{5,6a}$＝11.2Hz）が収率83%で得られた。6はα体（$J_{4,5}$＝3.0Hz、$J_{5,6a}$＝3.0Hz）を収率75%で与え、7はα体（$J_{4,5}$＝2.7Hz、$J_{5,6a}$＝3.9Hz）及びβ体（$J_{4,5}$＝7.8Hz、$J_{5,6a}$＝12.0Hz）を生成比5：4、収率80%で与えた。以上の結果をまとめてTable1に示した。1、2、4、6及び7からはα体が、また3、5からはβ体が優先的に得られることが判明した。一般に分枝鎖のない例で知られているヘキソーセンの立体配座がC1配座である場合にはα体が、1C配座である場合はβ体が優先的に得られるという報告[3]とほぼ一致しているが、3、5のような例外もみられた。さらに本反応は触媒あるいは保護基を変えることにより選択性が変わることも判明したが、選択性を支配する因子を明らかにするには更に多くの例について検討していく必要がある。

Fig 1

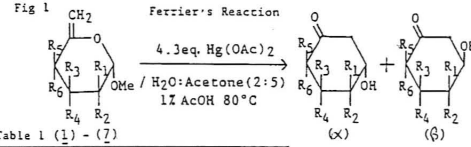

Table 1 (1) - (7)

	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	y.	(α):(β)
(1)	Me	OAc	OAc	H	H	OBz	70%	1 : 0
(2)	OAc	Me	OAc	H	H	OBz	77%	1 : 0
(3)	Me	OMe	OMe	H	H	OBz	74%	2 : 3
(4)	OMe	Me	OMe	H	H	OBz	81%	1 : 0
(5)	H	OAc	Me	OAc	H	OBz	83%	0 : 1
(6)	H	OAc	OAc	Me	H	OBz	75%	1 : 0
(7)	H	OMe	OMe	H	Me	OMe	80%	5 : 4

1)佐藤ら、日化第57秋季年会講演予稿集Ⅱ、724(1988).
2)R.J.Ferrier,et al,J.Chem.Soc.,Perkin Ⅰ,2413(1985).
3)A.S.Machado,J.Chem.Soc.,Chem.Commun.,330(1985).

さとうけんいち・さくましょうご・たかぎあきみつ・はしもとひろのぶ・よしむらじゅうじ