

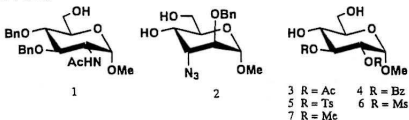
2 P1A0 62 テトラシアノエチレンを用いた1,6-アヒドロ糖類の簡便な合成法とその応用(2)

(神奈川大工)○五十嵐徹太郎・猿渡 篤・亀ヶ盛亮介・中島幸治郎・佐藤 憲一

Convenient Method for Synthesizing 1,6-Anhydrosugars Using Tetracyanoethylene and Its Application (2) (Faculty of Engineering, Kanagawa University) Igarashi, Tetsutaro; Saruwatari, Atsushi; Kamegamori, Ryosuke; Nakajima, Kojiro; Sato, Ken-ichi

1. 我々は先に、ベンジル基で部分保護した6位フリーなメチルグリコシド類に対しアセトニトリル中、テトラシアノエチレン(TCNE)を作用させることにより、1,6-アヒドロ糖類が簡便かつ高収率で合成出来ること、またそれらの知見を応用することで分子間でのトランスグリコシル化反応も行えることを明らかにした¹⁾。今回、その手法の適用範囲をより明確にするため、上記ベンジル基の代わりに糖化学で多用される様々な官能基で部分保護した各種基質に対し、同様に反応を行ったところ、興味ある知見が得られたので報告する。

2、3. 様々な官能基を有する基質1~7に対してアセトニトリル中、ベンジル保護した基質のときと同様にTCNEを5当量加えてアルゴン気流下で還流を行った。その結果、NHAcあるいはN₃基を有する1と2からは相当する1,6-アヒドロ糖が収率良く得られた(収率76%および72%)。それに対し、アシル型のAcあるいはBz基を有する3、4およびアノマー位以外にもMe基を有する7を用いたときは、反応は多少進行するもののTLC上多数のスポットを与えた。一方、スルホニル型のTsあるいはMs基を有する5、6を用いたときは、いずれも反応は進行せず原料回収に終わった。これらの結果より、NHAcやN₃基は本条件下で影響されず目的反応が進行すること、アシル基あるいはアノマー位以外にもメチル基を有する基質に対しては本手法は適用しにくいこと、またスルホニル基を有する基質では、それら官能基は影響を受けにくいものの、逆にTCNEの反応性を抑える働きを持つことが示唆された。



1)五十嵐、他、第34回有機化関東支部シンポジウム、要旨集、152(1997).