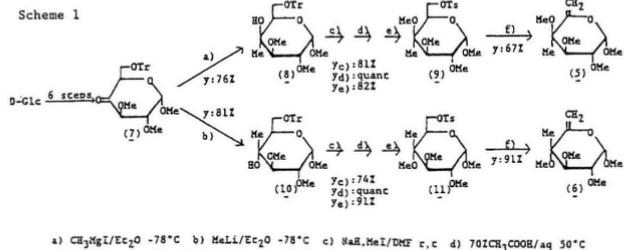


分枝5,6-ヘキソセシンの還元反応における立体選択性
 (神奈川大工・いわき明星大理工*)佐藤憲一・佐久間詔悟・高橋一博・高木章光・吉村晋次*

1. 5,6-ヘキソセシンの類は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が、演者らは既に新規な2位及び3位にメチル分枝鎖を有する4種類の分枝5,6-ヘキソセシン類(1)~(4)の簡便な合成法を確立し、その結果を報告した¹⁾。今回、同様の手法により4位にメチル分枝鎖を有する2種類の新規な分枝5,6-ヘキソセシン類(5)(6)を合成するとともにこれら6種類の基質に対して還元反応を行い、その立体選択性について有用な知見を得たのでその結果を報告する。

2. 3 分枝5,6-ヘキソセシン類およびそのScheme 1に示した合成ルートに従い、これを「II」工程を経て合成した。



また、これらの基質(1)~(6)について¹H-NMRスペクトルのJ値により立体配座を推定した。その結果、1~6はいずれもC1配座であることが推定された。

つぎに基質(1)~(6)を用いてEtOH中Pd-Cを触媒として還元反応を行い、その立体選択性を明らかにした。いずれの基質も反応は定

量的に進み、表1に示した生成比で得られた(基質5についてはTLC上での生成物スポットが3:1であった)。

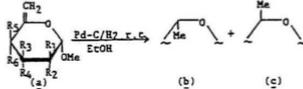


Table 1

(a)	R1	R2	R3	R4	R5	R6	(b):(c)
(1)	Me	OAc	OAc	H	H	OBz	7 : 3
(2)	OAc	Me	OAc	H	H	OBz	5 : 2
(3)	H	OAc	Me	OAc	H	OBz	1 : 0*
(4)	H	OAc	OAc	Me	H	OBz	1 : 0
(5)	H	OMe	OMe	H	OMe	Me	—
(6)	H	OMe	OMe	H	Me	OMe	3 : 1

その結果より基質5と6からはL系列の6-デオキシ体(2)(3)(J_{4,5}≒2.0Hz)が選択的に得られた。これは5,6がC1配座Eとっているため、1,3ジアキシャル位の置換基の立体障害によって反応が5位に対してエクアトリアル攻撃したためと考えられる。一方、基質1,2,3,4からは、

L系列(J_{4,5}≒4.0Hz(2)(3)) およびD系列(J_{4,5}≒8.0~10.0Hz(2)(3))の6-デオキシ体が得られたが、いずれの場合もL体が優先的に得られた。これは6及び3位の置換基の立体障害よりもβ位のアノマー置換基の立体障害が大きい、5位に対するアキシャル攻撃が抑制されるためと考えられる。以上、これら5種類の分枝5,6-ヘキソセシンの還元反応における立体選択性を明らかにしたが、いずれの場合もアノマー位の立体障害が大きいことがわかった。また、これらの立体選択性を利用することにより自然界に多く見出されている6-デオキシ分枝糖のうち、一般に合成が困難とされているL系列の6-デオキシ分枝糖を簡便に合成することが可能となった。

1) 佐藤, 日本化学会第56春季年会講演予稿集II, 112p, 1129(1988).