

3 G4 31

ジメチルジオキシランを用いた糖ベンジリデンアセター ル環の酸化的開裂反応

(神奈川大工)○五十嵐徹太郎・田中祐治・佐藤憲一

Oxidative Cleavage of Benzylidene Acetal Ring of Hexopyranosides with
Dimethyldioxirane(Faculty of Engineering, Kanagawa University)

Igarashi, Tetsutaro; Tanaka, Yuji; Sato, Ken-ichi

1. ジメチルジオキシラン(以下 DMD)(Fig. 1)は強力な酸化
剤として、オレフィンのエポキシ化を初め、様々な反応に用
いられている非常に反応性の高い試薬である。このことから、
糖ベンジリデンアセタール環の酸化的開裂反応にも適用可能で

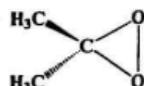
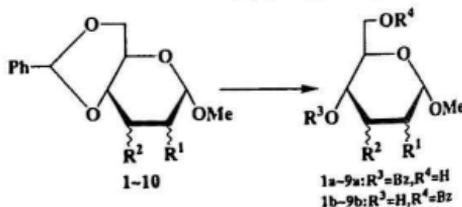


Fig.1 DMD

あると考えられるが、これまでに詳細な報告例はない。糖アセタール環の酸化的
開裂反応は既にいくつか報告されているが、DMD を用いる場合、収率の向
上が期待できるなどの利点を持っている。そこで糖ベンジリデンアセタールに
対する反応性や共存官能基への影響を明らかにするため検討を行った。

2,3. 基質として糖化学におい
て多用されている官能基を持つ 1
~ 10 を用いて、検討を行った。そ
の結果、10 ではベンジル基の脱保
護反応も起こったが、それ以外で
はアセタール環のみが開裂した 1a



~ 9a と 1b ~ 9b が高収率で得られた。その際、アセタール環開裂の位置選択
性に一定の規則性は認められなかった。

以上のことから、DMD が糖アセタール環の酸化的開裂反応に有用であるこ
とが明らかになった。

Table 各種糖 4,6-O-ベンジリデンアセタールの反応結果

Form.	R ¹	R ²	Yield(%)	4-OBz:6-OBz	
1	gluco	OMe	OMe	97	1.0:1.8
2	gluco	OAc	OAc	86	1.0:1.2
3	gluco	OMOM	OMOM	92	1.5:1.0
4	gluco	OBz	OBz	98	1.0:1.6
5	gluco	OTs	OH	87	2.5:1.0
6	altro	N ₃	OH	80	1.0:1.0
7	manno-epoxide			quant.	1.0:4.1
8	allo-epoxide			quant.	1.0:3.3
9	gluco	OH	OH	95	1.2:1.0
10	gluco	OBn	OBn	many spots	