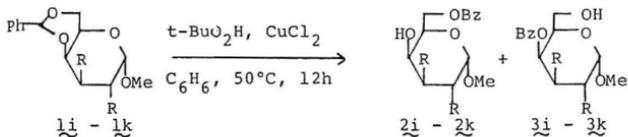
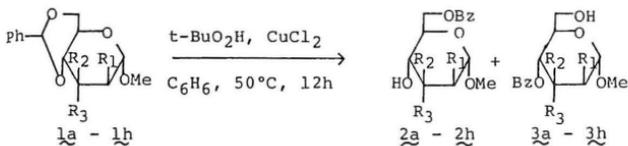


4. 6-O-ベンズリデンアセトール環を有するピラノイド類の酸化環開裂反応
 (神奈川大工・東工大理^{*}・いわき明星大理工^{**}) 佐藤亮一・玉+嵐徹太郎・O柳澤幸雄
 橋本弘信^{*}・吉村寿次^{**}

1) 4. 6-O-ベンズリデン- α -D-グルコピラノイド類のベンズリデンアセトール環は銅触媒存在下、セーブケルヒドロペルオキシドによって比較的円滑に環開裂反応を起こし、対応する6-OBz体と4-OBz体が得られることは既に報告した¹⁾。本研究ではさらに他のピラノイド類について、アセトール環の開裂位置の選択性と立体効果を調べることを目的とし、 α -D-アルトピラノイド類、 α -D-マンノピラノイド類、 α -D-ガラクトピラノイド類の各基質(1a-1k)について検討し、知見を得たので報告する。



2) 3. 反応基質として Table 1 に示した 11 種類の基質を常法により合成し、使用した。反応条件等はグルコ型の時と同様に行い、生成物は単離後、IR および NMR によって構造解析を行

た。反応結果を Table 1 に示した。この結果より、環開裂反応自体は問題なく進行するが、生成物である 6-OBz 体(2a-2k)と 4-OBz 体(3a-3k)の選択性は、ガラクト型とマンノ型の Ts 誘導体について若干の選択性が見られたものの、グルコ型を含まないの基質についても著しい選択性は見られなかった。しかしこの酸化環開裂反応は中性条件で円滑に進行するので、結果的に酸や還元に関与する官能基をもつベンズリデン誘導体の過剰条件下で間接的脱ベンズリデンを可能にすると同時に、Bz 基で 4 位もしくは 6 位を部分保護した誘導体を直接ベンズリデン誘導体から得る方法が確立されたことによる。

Table 1. Results in the oxidative cleavage reaction.

Substrate, 1			Yield (%) 2 + 3	Ratio 2 / 3	%, Recovered
R ₁	R ₂	R ₃			
1a	OMe	H	91	1.2	9
1b	OBz	H	96	1.2	0
1c	OTs	H	61	0.95	32
1d	N ₃	H	60	1.0	1
1e	OAc	H	62	1.1	29
1f	OMe	OMe	91	0.90	7
1g	OBz	OBz	99	1.9	0
1h	OTs	OTs	74	0.45	24
R					
1j	OMe		78	1.0	0
1k	OBz		100	1.2	0
1k	OTs		97	0.33	0

1) 佐藤ら 日化第54春季年会講演予稿集、1162(1987)