

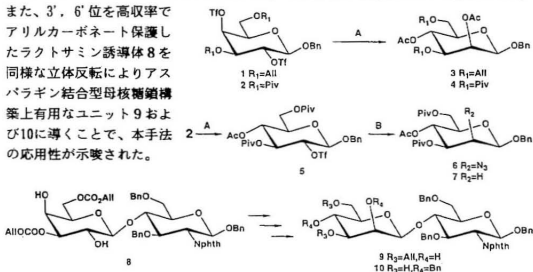
(神奈川大工) 佐藤憲一・〇良知 照

Preparation of β -Mannopyranosides by Means of Inversion at
2,4-Positions of β -Galactopyranosides by the Use of Cesium Acetate
(Faculty of Engineering, Kanagawa University) Sato, Ken-ichi; Yoshitomo, Akira

1. β -マンノピラノシド構築法として、 β -ガラクトピラノシド 2, 4 位水酸基の同時立体反転¹⁾が知られているが、反転収率の向上が課題として指摘される。一方、佐藤らはラクトサミンから Man β 1-4GlcNAc ユニットへの変換過程で、ガラクトース 2, 4 位を酢酸セシウムにより高収率で反転している。²⁾本研究では、立体反転による β -マンノピラノシド合成において酢酸セシウムの有効性を明らかにするとともに、 β -ガラクトピラノシド 2, 4 位の段階的反転条件を見出し、有用な知見が得られたので報告する。

2. 3. スタニル化法により選択的に 3, 6 位を保護したベンジル β -ガラクトピラノシドをトリフルリ化(Tf)し、1, 2 を得た。それぞれに、酢酸セシウム・18-Crown-6 を作用させたところ、1 は reflux 条件で 3 を与え、2 からは超音波照射で 4、室温下で 5 が得られた。また、5 の 2 位に対しアジド基を導入し 6、佐藤らのデオキシ化法³⁾を適用し 7 をそれぞれ得た。このことから、立体選択的構築が困難な β -マンノサミニド・ β -2-デオキシグリコシドを、反転時の同一中間体 5 から得ることが可能となった。

また、3', 6' 位を高収率でアルカーボネート保護したラクトサミン誘導体 8 を同様な立体反転によりアスパラギン結合型母核糖鎖構築上有用なユニット 9 および 10 に導くことで、本手法の応用性が示唆された。



A : CsOAc, 18-Crown-6 / Tol., reflux, y.73%(3)
supersonic wave, y.92%(4)
r.t., y.84%(5)

B : Bu_4NN_3 / Benzene, y.91%(6)
 Bu_4NBH_4 / Benzene, y.82%(7)

1) J. Alais and S. David, *Carbohydr. Res.*, 201, 69-77 (1990).

2) 佐藤ら、第 24 回有化シンポジウム (新潟)、講演要旨集, 23 (1992).

3) K. Sato, et al., *Chem. Lett.*, 1992, 1469.