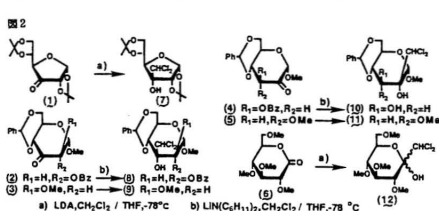


分枝の根元に様々な置換基を有する分枝糖の新規な合成法の確立を目的とした。ウロースから得られるジクロロメチル体を基質とし、分枝根元への各種求核種の導入反応を行った結果、3-C-ジクロロメチル体へのアジド基、ヒドリドの導入が円滑に進行した。また原料としてラク톤を用い求核種として水酸基の導入を行った結果から、本手法がケトカルボン酸部分の構築に有用であると判明した。

1. 分枝糖は抗生物質の構成成分として知られているばかりでなく糖シントンとしても重要である。これまでに多くの分枝糖合成法が報告されているが、分枝位にアミノ基・ニトロ基を有する分枝糖の合成をはじめ、工程数、収率、立体制御等の点で問題が多い。そこで演者らは、これらの問題を克服できる合成法の確立を目的とし、G. Köbrich¹⁾により報告されているクロロエポキシ体への求核種の導入法(図1)をジクロロメチル体へ適用した。今回、3-ウロース、2-ウロース及びラク톤から合成したジクロロメチル体を用いて検討し、知見が得られたので報告する。

2, 3. 常法により合成したウロース(1~6)に base CH_2Cl_2 , THFを反応させてジクロロメチル体(7~12)を得た(図2)。次に7~11を用い



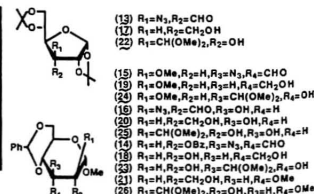
ジクロロメチル分枝糖

さとうけんいち・すずきかつひこ・うえだみゆき・かたやままさふみ・かじはらやすひろ

図3

s.m.	a)	b)	c)
7	13 y. 81%	17 y. 65%	22 y. quant.
8	14 y. 81%	18 y. 71%	23 y. 58%
9	15 y. 97%	19 y. 85%	24 y. 85%
10	16 y. 61%	20 y. 82%	25 y. 14%
11	many spots on TLC	21 y. 32%	26 y. quant.

a) $\text{NaN}_3, 15\text{-crown-5}, \text{HMPA}, 70^\circ\text{C}$
 b) $\text{NaBH}_4, \text{DMSO}, 80^\circ\text{C}$
 c) $\text{NaOMe}, \text{HMPA}, 70^\circ\text{C}$



アジド基、ヒドリド、メトキシ基の導入を試みた(図3)。この結果から、3-C-ジクロロメチル体へのアジド基、ヒドリドの導入が円滑に進行することが判明した。一方、ラク톤にこの手法を適用し、求核種として水酸基の導入を行えばケトカルボン酸構造の前駆体が合成できると考え反応を行った結果、効率よく反応が進行し(27)が得られた。27はさらに臭素水酸化し、(28)へと変換できたことから、本手法がケトカルボン酸構造の構築法として有用であることが判明した。

1) G. Köbrich, et al, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 2181(1969).