

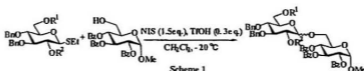
(神奈川大工) 赤井昭二・村上英茂・岡元和仁・川村利行・佐藤藤一

Stereo-controlled glycosylation by the use of neighboring group participation of Phenylcarbamoyl group (Faculty of Engineering, Kanagawa University) Akai, Shoji; Murakami, Hideshige; Okamoto, Kazuhito; Kawamura, Toshiyuki; Sato, Ken-ichi

1. グリコシル化反応において、1,2-*trans*型グリコシドを得るためには、糖供与体2位水酸基をアシル基で保護し、その隣接基関与を利用する手法が一般的である。しかし、アシル基は塩基で容易に脱保護されてしまうため、必要となる糖供与体の合成が複雑になる問題点がある。一方、フェニルカルバモイル(Car)基はpH1~12の広い範囲にわたり安定であり、演者らが開発した脱保護法¹⁾を用いればアシル基と区別して各々を脱保護できる有用な保護基である。また6位にCar基を有する糖供与体は、グリコシル化の際に隣接基関与を示し選択的に1,2-*cis*型グリコシドが得られることが報告されている²⁾。しかしながら、これを積極的に利用する研究はこれまでなされていない。そこで本研究では、Car基の隣接基関与を利用するグリコシル化の立体制御を目的として、先ず2位または6位にCar基を有する糖供与体を用いてグリコシル化を行い、その隣接基関与能をアシル基と比較検討した。さらに糖供与体のCar基とアシル基の使い分けにより、 α -および β -グリコシドの作り分けに一部成功したので報告する。

2,3. 先ず、安定かつ活性化しやすいエチルチオ基を脱離基に選び、2位または6位にCar基を有する糖供与体を簡便に合成した。これらを用いグリコシル化を行った(Scheme 1)。

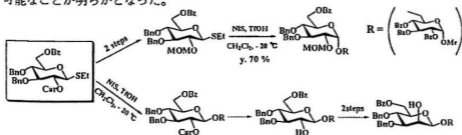
2 または6位にCar基を有する場合、アシル基と同様に収率よく、かつ対応する一方のグリコシド体が優先的に得られ、Car基の隣接基関与が見られた(Entry 3, 5)。一方、Car基とアシル基を同時に有した糖供与体(Entry 6, 7)では、6位よりも2位の隣接基関与の影響が強く現れた。この傾向から隣接基関与はCar基よりもアシル基の方が強く見られた。また、2位を隣接基関与のないMOM基で保護し直した糖供与体では、 α -グリコシド体が優先的に得られた(Scheme 2)。さらに、2位Car基を脱保護した後、水酸基を立体反転すれば、1,2-*cis*- β -型グリコシドをも得られる。このことから、糖供与体のCar基とアシル基の使い分けにより、 α -および β -グリコシドの作り分けが可能なることが明らかとなった。



Scheme 1

Table 1

Entry	R ¹	R ²	Yield (%)	α : β ^{a)}
1	Bn	Bn	97	4 : 1
2	Bn	Bz	98	β Only
3	Bn	Car	83	1 : 4
4	Bz	Bn	95	10 : 1
5	Car	Bn	93	5 : 1
6	Car	Bz	90	1 : 27
7	Bz	Car	87	1 : 6

^{a)} Determined by ¹H NMR spectrum.

Scheme 2

1) S. Akai et al., *Tetrahedron Lett.*, 39, 5583 (1998).2) T. Nakagawa et al., *Tetrahedron Lett.*, 35, 1921 (1994).