

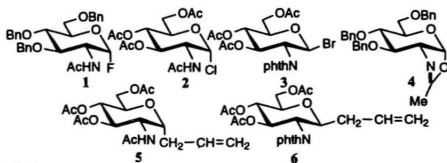
(東工大生命理工・神奈川大工) 今村雅一・秋山泰広・佐藤憲一・橋本弘信

Steroselective Synthesis of C-Allyl-N-acetylglucosaminide

(Faculty of Bioscience and Biotechnology, Tokyo Institute of Technology and Faculty of Engineering, Kanagawa University) Imamura, Masakazu; Akiyama, Yasuhiro; Sato, Ken-ichi; Hashimoto, Hironobu

1. 糖のC-アリルグリコシドはグリコシダーゼの基質アナログ合成の前駆体や天然物合成において複数の不斉炭素を有する合成素子として有用な化合物である。しかしながら、2-アミノ糖に関しては、合成報告例がない。演者らは、簡便でかつ立体選択的なC-アリル-N-アセチルグルコサミニドの合成法を確立したので報告する。

2, 3. まず、TMSAlIとTMSOTfを用いるC-アリルグリコシド化をグリコシルフルオリド(1)に対して検討したところ、オキサゾリン誘導体(4)が得られるのみであった。しかし、AlISnBu₃とAIBNを用いるラジカル反応により、グリコシルクロリド(2)、プロミド(3)いずれからも効率よくC-C結合が形成されることを見出した。また、2からは α -C-グリコシド(5)が、3からは β -C-グリコシド(6)が立体選択的に得られた。さらに、活性化剤にAgBF₄を用いることにより3から収率よく6が立体選択的に得られることも判明した(Table)。



| Table | Substrate | Conditions | Product | Yield |
|-------|-----------|---|---------|-------|
| | 1 | AllTMS, TMSOTf, (CH ₂ Cl) ₂ , r.t., 4 h | 4 | |
| | 2 | AllSnBu ₃ , AIBN, toluene, reflux, 1 h | 5 | 73% |
| | 3 | AllSnBu ₃ , AIBN, toluene, reflux, 3 h | 6 | 75% |
| | 3 | AllSnBu ₃ , AgBF ₄ , (CH ₂ Cl) ₂ , -30°C, 0.5 h | 6 | 84% |