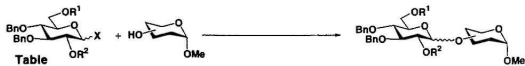









(神奈川大工) ○村上英茂・児玉 崇・宮坂美友紀・佐藤憲一

Stereo-controlled glycosylation by the use of neighboring group participation of phenylcarbamoyl group (Part 2) (Faculty of Engineering, Kanagawa University) Murakami, Hideshige; Kodama, Takashi; Miyasaka, Miyuki; Sato Ken-ichi

1. フェニルカルバモイル(Car)基は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。昨年の年会において我々は Car 基がグリコシル化反応の際にアシル基と同等の隣接基関与を示すことを明らかにし、これらの特性を利用しさらに、新タイプのグリコシル化反応の立体コントロールが可能であることを報告した²⁾。しかし、一級水酸基を有する糖受容体とのグリコシル化反応のみの検討で、まだ実用性を明らかにするには至っていなかった。そこで我々は、本手法の適用範囲を広げるため、2位または6位に Car 基を有する糖供与体と二級水酸基を有する糖受容体を用いてグリコシル化反応を行った。また脱離基を種々変えグリコシル化反応を行い収率、選択性についても合わせて検討し、有用な知見が得られたので報告する。

2,3. 2位または6位に Car 基を有する糖供与体と常法に従い簡便に合成し、これらを用いてグリコシル化反応を行った (Table)。その結果、二級水酸基を有する糖受容体では一級水酸基を有する糖受容体に比べやや収率が落ちるものの立体選択的なグリコシル化反応が進行した。また、チオグリコシド、イミデート糖供与体を用いた場合でも収率、選択性には影響がなくグリコシル化反応が進行した。以上の結果から本手法が実用的な糖鎖合成法となることが明らかになった。現在この手法を利用した生理活性糖鎖の合成を検討している。



Entry	R ¹	R ²	X	Acceptor	temp (°C)	α / β ^{a)}	Yield (%)
1	Car	Bn	SEt or OC(NH)CCl ₃		-40	8 / 1	95 or 90
2	Bn	Car	SEt or OC(NH)CCl ₃		-40	1 / 8	92 or 87
3	Car	Bn	SEt		0	8 / 1	93
4	Car	Bn	OC(NH)CCl ₃		0	6 / 1	73
5	Bn	Car	SEt		-40	1 / 6	63
6	Bn	Car	OC(NH)CCl ₃		-40	1 / 6	54
7	Bz	Car	SEt or OC(NH)CCl ₃		-40	1 / 6	62 or 59

^{a)} Determined by ¹H NMR spectrum1) S. Akai et al., *Tetrahedron Lett.*, **39**, 5583 (1998).

2) 佐藤憲一他、日本化学会第78春季年会講演予稿集Ⅱ、4E538 (2000).