

# 1 A1 15

隣接した一級、三級水酸基の反応性の差を利用した  
両エピマー-エポキシドの合成

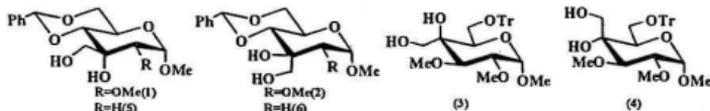
(神奈川大工) 佐藤憲一・小島 肇・堀 浩之・赤井昭二

Synthesis of both epimeric epoxides from the same substrate having vicinal primary and tertiary hydroxyl groups (Faculty of Engineering, Kanagawa University)

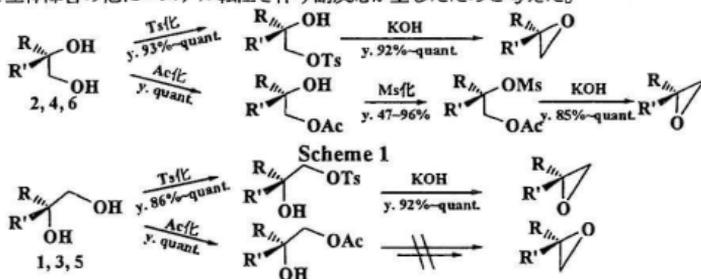
Sato, Ken-ichi; Kojima, Hajime; Hori, Hiroyuki; Akai, Shoji

1. 反応性の異なる二つの水酸基を隣接位に有する化合物は、その差を利用し互いにエピマーのエポキシドへ誘導できる。しかしながら、隣接した一級と三級水酸基を有する化合物からの積極的な検討例はない。もし本反応が同様の結果を与えれば、立体選択的な分枝鎖構築が可能となる有効な手法になると考え、立体決定の容易な各種糖質を用い検討し、その有用性が明らかとなったので報告する。

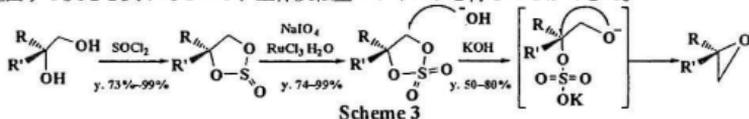
2.3, 立体化学を含め議論するためにも以下の基質が適当と考え基質として用いた。



まず、エクソリアル位に三級水酸基を有する基質(2, 4, 6)に対し、それぞれ Scheme 1 に従って反応を行うことで両エピマーのエポキシドを作り分けることができた。続いてアキシアル位に三級水酸基を有する基質(1, 3, 5)に対して同様に反応を行ったところ、立体保持型のエポキシドは収率よく得られたもののそのエピマー体は得られなかった。原因として立体障害の他にエステル転位を伴う副反応が生じたためと考えた。



そこでエステル転位を抑えるために2つの水酸基を同時に保護し、さらにその保護基の脱離能を高めることでエポキシド体得られると考え、Scheme 3 に示す硫酸エステル体を經由する反応を試みたところ、立体反転型エポキシドを得ることができた。



以上より隣接した一級、三級水酸基を有する化合物から両エピマー-エポキシドの合成が可能となった。