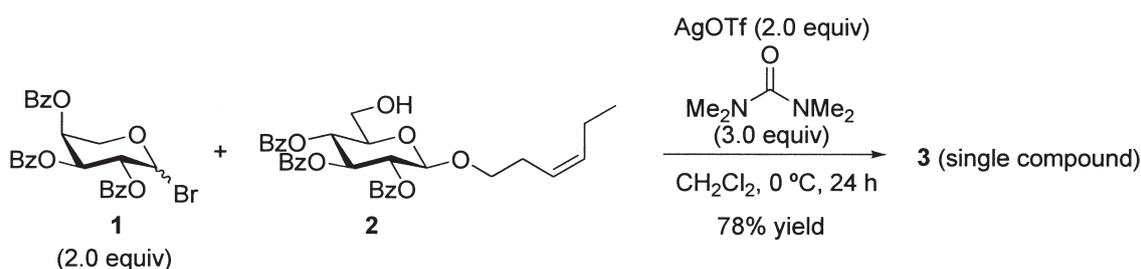


有機合成化学演習

作題：有機合成化学協会誌 編集委員会

問題：以下のスキームは、スナジグミの葉から単離された配糖体の合成に関するものである。糖供与体 **1** と糖受容体 **2** との反応では、新しく生成したグリコシド結合に関して、単一アノマーとして得られた。**3** の $^1\text{H NMR}$ データをもとに、問(1)~(4)に答えよ。



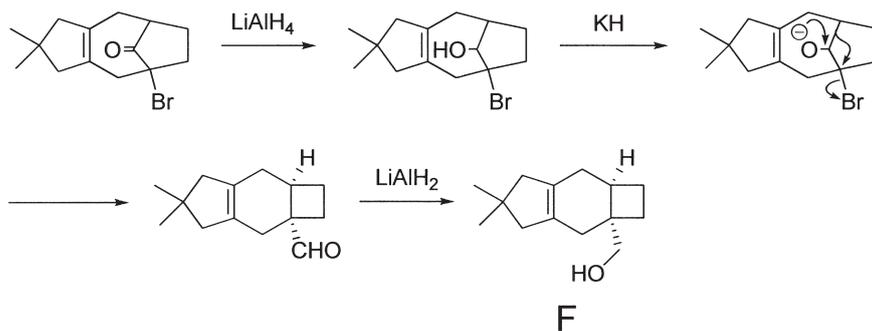
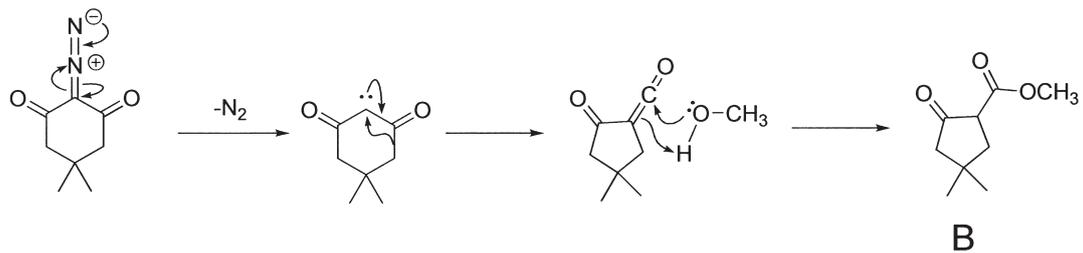
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 8.01 (d, 2H, $J=7.3$ Hz), 7.95–7.87 (m, 6H), 7.78–7.76 (m, 2H), 7.59–7.54 (m, 1H), 7.53–7.46 (m, 4H), 7.43–7.34 (m, 11H), 7.28–7.24 (m, 2H), 5.81 (t, 1H, $J=9.8$ Hz), 5.72 (dd, 1H, $J=6.1, 8.4$ Hz), 5.67–5.64 (m, 1H), 5.60 (dd, 1H, $J=3.5, 8.6$ Hz), 5.39 (dd, 1H, $J=2.3, 9.8$ Hz), 5.36 (dd, 1H, $J=4.0, 9.9$ Hz), 5.19–5.13 (m, 1H), 5.08–5.01 (m, 1H), 4.84 (d, 1H, $J=6.1$ Hz), 4.67 (d, 1H, $J=7.8$ Hz), 4.26 (dd, 1H, $J=4.3, 12.9$ Hz), 4.08 (dd, 1H, $J=1.6, 11.4$ Hz), 4.04–3.98 (m, 1H), 3.86 (dd, 1H, $J=2.2, 12.6$ Hz), 3.82 (dd, 1H, $J=7.3, 11.1$ Hz), 3.61 (dt, 1H, $J=6.6, 9.6$ Hz), 3.22 (dt, 1H, $J=6.0, 9.6$ Hz), 2.04 (dt, 2H, $J=6.3, 6.3$ Hz), 1.85 (dq, 2H, $J=7.3, 7.6$ Hz), 0.83 (t, 3H, $J=7.6$ Hz).

- 上記の $^1\text{H NMR}$ データにおいて、**3** のアノマー位の立体化学を判断するために必要なアノマー位プロトン(2つ)はどれとどれか。カップリング定数、およびケミカルシフトをもとに選び出せ。
- ビシナルプロトンのカップリング定数は二面角に依存する。(1)で選び出したアノマー位プロトンのカップリング定数より **3** の立体化学を推定し、立体化学がわかるように構造式を記せ。
- 新しくできたグリコシド結合について、単一の立体化学で **3** が得られる理由を、反応機構とともに説明せよ。
- 3** の2カ所のアノマー位は α -配置/ β -配置のいずれであるか。 α -配置/ β -配置の定義に注意し、それぞれについて記せ。

出典：M. Kishida, M. Fujii, Y. Ida, H. Akita, *Heterocycles*, **65**, 2127 (2005)

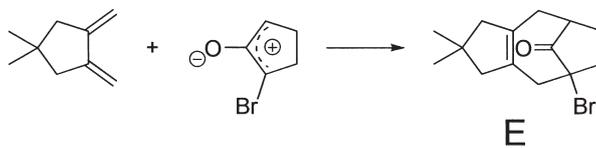
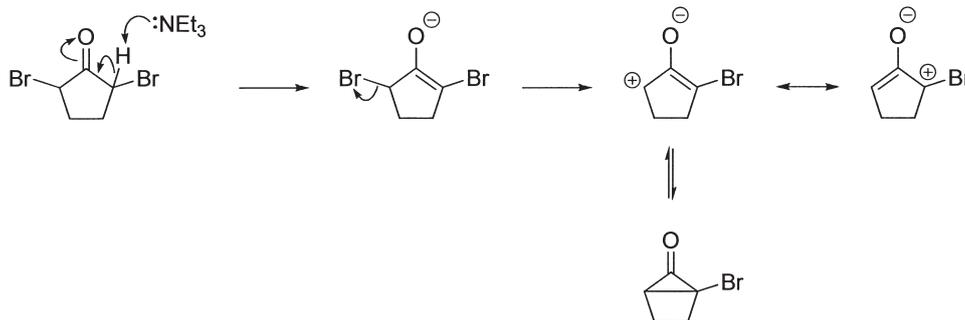
解答は次号および協会 HP に掲載

(1)



(2) Wolff 転位反応

(3)



出展：M. Harmata, G. J. Bohnert, *Org. Lett.*, 5, 59, 2003

参考文献：[4+3]cycloaddition reactions: J. H. Rigby, F. C. Pigge,
Org. React., 51, 351 (1997)