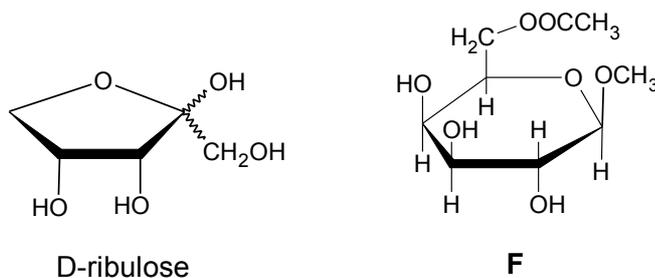


## 問題 2 1 糖の反応と立体配座

ケトースは糖の分類の一つである。D-リブロース (D-ribulose) 誘導体は光合成において重要な役割を果たしている。D-リブロースの $\alpha$ -メチルグリコシド (**A**) は、D-リブロースをメタノールと酸触媒で処理することで得られる。**A** をアセトン中で HCl とともに加熱するとプロピリデン誘導体 **B** が生成する。なお、アセトンは2つの OH 基の向きが適していれば 1,2-ジオールとの間でアセタールを形成することが知られている。



1-O-methyl- $\alpha$ -D-ribulose<2.5>

**A**

訳注：上は誤表記。正しくは  
2-O-メチル- $\alpha$ -D-リブフロフラノース

a) **B** の合成において 2 種の生成物が生成しうる。それらの構造式を描け。主生成物はどちらか。

**B** を触媒の存在下無水酢酸と反応させると **C** が得られる。**C** を薄い酸の水溶液中で加熱することで **D** が得られる。**D** がメタノールおよび酸と反応すると **E** が生成する。

b) **C-E** の構造式を描け。

c) **E** の C1 炭素 (訳注：C2 炭素の誤記) の周りの立体配座 (訳注：立体配置の誤記) を予測することは可能か。

アセトニド形成は十分に近接した OH 基を一時的に保護する際の汎用的な方法であるが、多くの場合に複数の生成物を与える（もしくは生成物の組成が反応条件に大きく左右される）。一般に、6 員環をもつ糖類がこれに当てはまる。

隣接する OH 基が両方ともアキシアルの場合にはアセトニドは生成しないことが示されている。しかしながら、ジエクアトリアルおよびアキシアル-エクアトリアルの両方の 1,2-ジオールがアセトン/HCl と反応する。

- d)** 1-O-メチル-6-O-アセチル- $\beta$ -D-ガラクトース<1.5> (**F**) (訳注：標準的な命名法では 1-O-メチル-6-O-アセチル- $\beta$ -D-ガラクトピラノース) の 2 つのいす型配座を描け。各 OH 基がアキシアル(**a**)かエクアトリアル(**e**)かを示せ。より安定な方の配座異性体に印を付けよ。
- e)** この化合物から何種類のアセトニドの異性体ができるか。それらのアセトニドには異なるいす型配座異性体がいくつ存在するか。
- f)** L-ガラクトース<1.5> (訳注：標準的な命名法では L-ガラクトピラノース) のハース (Haworth) 投影式を描け。