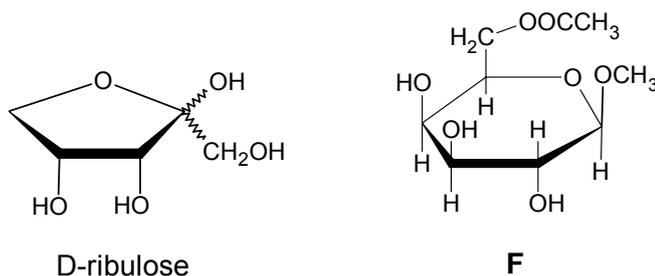


問題 2 1 糖の反応と立体配座

ケトースは糖類の中で特別なグループを形成している。D-リブロース (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 α -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** をアセトン中で塩化水素 HCl とともに加熱するとプロピリデン誘導体 [訳注：イソプロピリデン誘導体が正しい] である **B** になる。アセトンは、2つのヒドロキシル基の向きが適していれば隣接ジオール [訳注：隣り合った炭素上にそれぞれヒドロキシル基を一つずつ持つアルコール] との間でアセタールを形成する。



1-O-methyl- α -D-ribulose<2.5>

A

1-O-メチル- α -D-リブロース<2.5>

[訳者註：2-O-メチル- α -D-リブロース<2.5>の間違い。2-O-メチル- α -D-リブロフラノースのこと]

a) **B** の合成において 2 種の生成物が生成し得る。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。**D** は **C** を薄い酸の水溶液中で加熱することで得られる。**D** はメタノールおよび酸と反応して **E** になる。

b) **C-E** の構造式を描け。

c) E の C1 [訳者註：C2 の間違いと思われる] 炭素原子の周りのコンホメーション (立体配座) を予測することは可能か。[訳者註：コンホメーションはコンフィグレーション (立体配置) の間違いと思われる]

アセトニドの生成は十分に近接した (2つの) ヒドロキシル基を一時的に保護するための汎用的方法であるが、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依存する)。一般に、6員環をもつ糖類にそれが当てはまる。

隣接する OH 基が両方ともアキシアルにある場合にはアセトニドは生成しないことがこれまでに示されている。しかしながら、ジエクアトリアルおよびアキシアル-エクアトリアルの隣接ジオールは共にアセトン/塩化水素と反応する。

d) 1-O-メチル-6-O-アセチル-β-D-ガラクトース<1.5> [訳者註：1-O-メチル-6-O-アセチル-β-D-ガラクトピラノースのこと] (F) の 2 つのいす型配座を描け。それぞれの OH 基にアキシアル(a)またはエクアトリアル(e)のマークをつけよ。より安定な配座異性体はどちらかを記せ。

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> [訳者註：L-ガラクトピラノースのこと] のハース (Haworth) 投影式を描け。