

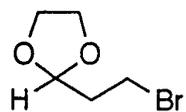
研究概要報告書

資料 - 5

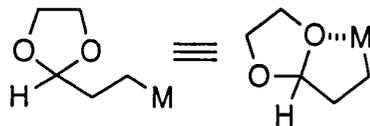
(/)

研究題名	超音波を用いた有機金属化合物の活性化と各種生理活性を有するカルバサイクリン合成への応用	報告書作成者	上原忠夫
研究従事者	上原忠夫		
研究目的	<p>効果的な有機合成法の開発を目指し、有機金属試薬や有機金属試薬の前駆体となる金属と有機化合物の混合物の活性化を超音波を用いて達成する。主に、β-炭素にアセタール基を持つ有機金属化合物を対象とし、カルボニル化合物と高い立体選択性で反応させるための手法を開拓する。さらに、この結果を踏まえ不斉合成に利用できるような有機金属試薬を開発する。また、これら結果をカルバサイクリンの新規合成に応用する。</p>		
研究内容	<p>分子内配位結合を持つであろう有機金属化合物の代表として、β-炭素にアセタール基を持つ有機金属化合物(2)を取り上げた。グリニヤール試薬(2a)は既知であるが、この調製段階ではカップリング体が30~40%の収率で副生することを見いだした。対応するリチウム化合物(2b)はハライド(1)に対するリチウム-臭素交換反応では発生できず、2aを経て対応するスズ化合物とし、さらにトランスメタル化により50%程度の収率で発生できた。これらの試薬の発生効率はアルデヒド(3)との反応生成物(4)の収率から算出したものである。一方、化合物1、3の混合物に金属リチウムを加え低温で超音波照射すると、高収率で4が得られた。また、α-位にキラル中心を持つアルデヒド(5)との反応ではクラム-アンチクラム選択性に著しい差が見られた(表1)。この場合、超音波照射は若干の選択性低下を示した。これは超音波照射による反応系の温度上昇による。現在軸性キラリティーを持つ試薬(6)の反応を進めており、カルバサイクリンの新規合成にも応用する予定である。以上の結果の一部は日本化学会第65春季年会(1993)で発表した。</p>		

様式-9

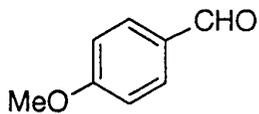


1

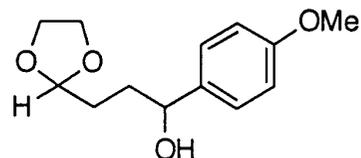


2a M=MgBr

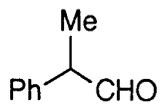
2b M=Li



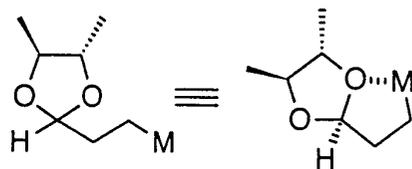
3



4



5



6

表1 β-位にアセタールを持つ有機金属試薬とα-位にキラル中心を持つアルデヒドとの反応の立体選択性

試薬 (条件)	生成物	
	 (クラム体)	 (アンチクラム体)
2a	>8	1
2b	>10	1
n-BuLi	5	1
EtMgBr	4	1
1a, Li (かくはん)	>14	1
1a, Li (超音波)	>10	1

(注： フローチャート図，ブロック図，構成図，写真，データ表，グラフ等 研究内容の補足説明に御使用下さい)

様式-10