

非晶質性トリチル化糖および糖アルコールのカラムフリー精製法の開発と天然物合成への応用

(神戸大院農¹・神戸大農²・カルフォルニア大学アーバイン校³) 姜 法雄¹・○井下 舜介²・季白 修真¹・Vy M. Dong³

Development of a Column-free Purification Method for Amorphous Tritylated Sugars and Sugar Alcohols and Its Application to Natural Product Synthesis (¹*Graduate School of Agricultural Science, Kobe University*, ²*Faculty of Agricultural Science, Kobe University*, ³*University of California, Irvine*) Bubwoong Kang,¹ ○Shunsuke Ijita,² Shuma Sueshiro,¹ Vy M. Dong³

Triarylmethyl, so-called trityl group, is mainly used for the protection of hydroxy groups and can selectively protect primary alcohols in the presence of secondary alcohols due to its steric bulkiness. Tritylated sugars and sugar alcohol derivatives are useful synthetic intermediates. However, it is difficult to purify them by crystallization, because they are often obtained as amorphous. Therefore, laborious column chromatography has been the only practical purification method for them. On the other hand, we have developed the first column-free purification method that reprecipitates them as a “gum-like” amorphous solids. The discovered method was applicable to a wide range of substrates and could be applied to 21 different tritylated sugars and sugar alcohols. The protocol is easily scalable, and target molecules were obtained in high yields of more than 70% even on a multi-decagram scale. Furthermore, as applications of this method, we efficiently synthesized the synthetic intermediate of bioactive glycolipids and the proposed structures of natural disaccharide glycoside.

Keywords : Purification method, Column-free, Protecting group, Sugar, Natural product synthesis

トリアリールメチル、いわゆるトリチル基は主にヒドロキシ基の保護に用いられ、その立体的嵩高さから第二級アルコール存在下で第一級アルコールを選択的に保護可能である。トリチル化された糖および糖アルコール誘導体は有用な合成素子であるが、しばしば非晶質として得られるため晶析により精製することは困難である。それ故、カラムクロマトグラフィーのみがこれらの精製において唯一の実用的手段であった。一方で我々は、それらを「ガム状アモルファス固体として再沈殿させる」初のカラムフリー精製法を開発した。本精製法の基質適用範囲は広く、21種類のトリチル化糖に対して適用することができた。またスケールアップも容易であり、マルチデカグラムスケールにおいて70%以上の高収率で目的物が得られた。さらに本法の応用として、生理活性糖脂質の合成中間体および二糖配糖体天然物の推定構造を合成した。

