論文特集「光化学反応とその応用」

(日本化学会誌, 1984, (1), p. 119~124)

© 1984 The Chemical Society of Japan

塩化チタン(IV) 存在下の光化学反応による D-グルコース
および D-ガラクトースの選択的 C-C 結合開裂

(1983 年 7 月 28 日受理)

佐藤 匡*・高橋 一生・市川 修治

D-グルコースおよび D-ガラクトースを塩化チタン(IV) 存在下メタノール中で光照射すると C5-C6 位の結合が選択的に開裂し、相当するペントジアルドース誘導体を与えた。この反応は、1) フラノシド構造への異性化、2) C5, C6-位のヒドロキシル基とチタンによるキレート生成、および、3) このキレート内における電子移動、により進行すると考えられる。本反応の選択性はこの反応が第一級ヒドロキシル基を含む 1,2-ジオール系でもっともよく進行するためと考えられる。

1 緒 言

著者らは、塩化チタン(IV)存在下カルボニル化合物とアルコールを光照射することにより、カルボニル基の炭素とアルコールの α -炭素が C-C 結合を生成する反応について研究を行ってきた¹⁾²⁾。従来は分子間の反応を行ってきたが、分子内反応による閉環反応に適用するため同一分子内にカルボニル基およびヒドロキシル基をもつ糖類について本反応を行なったところ、予期した結合生成反応は起こらず選択的に糖の C5-C6 結合開裂反応が起こることが認められたのでこれについて研究を行なった。

1.1 従来の結果

α, β -不飽和ケトン [1] を塩化チタン(IV)存在下アルコール中で高圧水銀灯のパイレックス透過光を照射すると、基質の構造にしたがって 2,5-ジヒドロフラン [3], β, γ -不飽和アルデヒドアセタール [4], または 1,2-ジオールモノエーテル [5] を生成することが見いだされ、これらを(1)式に示すようにそれぞれ Type A, Type B, および Type C 反応と命名した(式(1))。

これらの反応はいずれもアルコールが不飽和ケトンに 1,2-付加をした中間体 [2] を経て進行したと考えられる。これに対し塩化ウラニルを触媒として用いると、アルコールが不飽和ケトンに 1,4-付加して [6] を生成することが見いだされ、これを Type D 反応と命名した¹⁾。不飽和ケトン系が s-シスに固定されている場合は Type A 反応が起こるが、それ以外の場合は通常 Type B 反応である。Type C 反応生成物は Type B 反応の中間体と考え

られ、それぞれ酸存在下加熱すると相当する Type B の生成物を与えた。このような不飽和ケトンに対し、飽和ケトン [7a] の場合はパイレックス透過光では反応はきわめておそいが、石英透過光を用いるとよく進行し不飽和ケトンの反応において仮定された中間体 [2] に相当する 1,2-ジオール体 [8a] が最終生成物として単離された²⁾。

またアルデヒドについては、芳香族アルデヒドでは同様な反応が認められたが脂肪族アルデヒド [7b] については同条件下では単にアルデヒドがアセタール化されるのみであった。これは光化学反応よりも熱的なアセタール化反応が優先するためと考えられたので、系中に水を加え、平衡で生じる遊離アルデヒドが存在する状態で光反応を行なったところ予想どおり反応が進行し、生成物 [8b] が得られた³⁾ (式(2))。

これらの反応について著者らは以下のように考えている。一般にカルボニル化合物をアルコール中で光照射すると、カルボニル基がアルコールの α -水素を引き抜いてケチルラジカルおよび α -ヒドロキシカルビニルラジカルを生成することが知られている。本反応はこのラジカル同志の交差結合により生成したとも考えられるが、この機構はつぎの理由から否定された。第一に通常の水素引き抜き反応ではアルコールが第一級→第二級→第三級になるにともなって有利になり、多くの反応は 2-プロパノール中でもっともよく進行する。それに対して本反応の場合はメタノール中でもっとも効率よく進行し、2-プロパノール中では、ほとんど起こらない^{1d)}。第二に通常の水素引き抜き反応では生成物はケチルラジカル同志の二量化であり、本反応のように交差結合が起こる例はまれである。第三に α, β -不飽和ケトンの場合、通常の水素引き抜き反応では 1,4-付加が優先して起こるのに対し、本反応で

早稲田大学理工学部応用化学科, 160 東京都新宿区大久保

1) a) T. Sato, G. Izumi, T. Imamura, *Tetrahedron Lett.*, 1975, 2191.b) T. Sato, O. Ito, M. Miyahara, *Chem. Lett.*, 1976, 295.c) T. Sato, G. Izumi, T. Imamura, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1976, 788.d) T. Sato, S. Yoshiie, T. Imamura, K. Hasegawa, M. Miyahara, S. Yamamura, O. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50, 2714(1977).2) a) T. Sato, S. Yamaguchi, H. Kaneko, *Tetrahedron Lett.*, 1979, 1863.b) T. Sato, H. Kaneko, S. Yamaguchi, *J. Org. Chem.*, 45, 3778(1980).

3) 永好和夫, 佐藤 匡, 光化学討論会要旨集, No. IB206, p. 45(1981).

は用いた金属化合物によって反応形式が異なり、塩化チタン(IV)を用いたときは1,2-付加となるのに対し塩化ウラニルを用いたときは1,4-付加となることがその理由である。

また二分子のカルボニル化合物が低原子価チタンにより還元二量化して1,2-ジオールを生成する反応が知られている。今回著者らが見いだした反応はアルコール中の塩化チタン(IV)が光照射によりアルコールから電子を受けて低原子価チタンに還元され、アルコールから生成したカルボニル基と基質のカルボニル基がこの低原子価チタンにより還元二量化を受けたとも考えられる。しかしこの機構もつぎの理由から否定された。第一に本反応は基質による波長依存性があり、 α,β -不飽和ケトンではパイレックス透過光で反応するのに対し、飽和ケトンではより短波長の石英透過光の照射が必要である^{2b)}。そのため光吸収には塩化チタン(IV)のみでなく基質自身も関係していることが明らかである。第二に低原子価チタンによる還元二量化であれば基質ケトン同志の二量化も起こるはずであるが、そのような生成物はまったく認められなかった。

これらの理由から、著者らは式(3)で示されるつぎのような反応機構を考えた^{2b)}。塩化チタン(IV)およびケトンのアルコール溶液中ではチタンイオンのまわりにアルコールおよびケトン分子がそれぞれの酸素原子を介して配位していると考えられる。光照射することにより、アルコールからチタンを経てケトンへ電子移動が起こりそれぞれのラジカルカチオン、ラジカルアニオンを生じ、ついでプロトン移動によりそれぞれの化学種がラジカル性をもつとともに交差結合するものと考えた。このすべての過程はチタンイオンの配位圏内で起こるため反応は効率よく進行し、また通常は起こりにくい交差結合が優先して起こるものと思われる(式(3))。

このように金属塩存在下の光化学反応では光励起により配位子間で電子移動が起こって反応が進行すると考えられるが、そのような系がイソオキサゾールの銅塩存在下の光還元反応や⁴⁾、塩化

鉄(III)や酢酸ウラニル存在下のオレフィンの光酸化反応においても認められ⁵⁾、著者らはこれに対し long-range electron transfer 機構と命名した^{5e)}。この考え方は酢酸ウラニル存在下オレフィンとポリハロゲン化メタンの光照射によるプロモヒドリンの生成反応において、反応性がポリハロゲン化メタンの半波還元電位と相関関係をもつことから支持された^{5e)}。

著者らはこのような結果をふまえて今回 D-グルコースおよび D-ガラクトースの光化学反応を研究した。

2 結果と考察

D-グルコース [9] と塩化チタン(IV)のメタノール溶液に高圧水銀灯の石英透過光を照射すると D-xylo-ペントジアルドース誘導体 [10a] が60%の収量で得られた。構造決定はつぎのようにして行なった。光照射が終了した反応溶液を水酸化ナトリウムで中和し、水酸化チタンの固体を除去したのち母液を減圧濃縮乾固した。残留物(Aとする)を酢酸エチルで抽出し、抽出物を減圧蒸留することにより主生成物Bを得た。このものは液体クロマトグラフ(カラム LiChrosorb RP-8, RP-18, または Si 60)で

- 5) a) E. Murayama, T. Sato, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 4079.
- b) E. Murayama, T. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51, 3022(1978).
- c) E. Murayama, A. Kohda, T. Sato, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1980, 947.
- d) E. Murayama, A. Kohda, T. Sato, *Chem. Lett.*, 1978, 161.
- e) A. Kohda, K. Ueda, T. Sato, *J. Org. Chem.*, 46, 509(1981).
- f) A. Kohda, T. Sato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, 951.
- g) T. Sato, K. Maemoto, A. Kohda, *ibid.*, 1981, 1116.
- h) T. Sato, T. Tonegawa, K. Naoi, E. Murayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56, 285(1983).
- i) A. Kohda, K. Nagayoshi, K. Maemoto, T. Sato, *J. Org. Chem.*, 48, 425(1983).

4) T. Sato, K. Yamamoto, K. Fukui, K. Saito, K. Hayakawa, S. Yoshiie. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1976, 783.

は単一ピークを示したが、以下の実験からこれらは $[\alpha\text{-}10\text{a}]$ および $[\beta\text{-}10\text{a}]$ の混合物であることがわかった。留分 B はガスクロマトグラフによっては分析できず、また $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは $[10\text{a}]$ に相当するシグナルを示すものの、そのスペクトルのみからでは純度、および構造を決めることができなかったので誘導体導き構造決定を行なった。

留分 B を無水酢酸-ピリジンでアセチル化を行なったものについてガスクロマトグラフ分析を行なうと C および D の 2 成分がかなり重なった状態で得られた。残留物 A をアセチル化したものについてはさらに E および F の 2 成分が見られた。これらをガスクロマトグラフにより分取し、以下検討を行なった。D はガスクロマトグラフの分取によっても純粋には得られずつねに C を含んでいたが C は純粋な状態で単離できた。C は主成分であり、 $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルによりアセタール炭素が 2 個 (δ 107.3, 102.1), メトキシル炭素 3 個 (δ 55.6, 54.5, 53.0), 第二級アルコール炭素 3 個 (δ 80.7, 78.9, 74.4), およびアセチル炭素 (δ 169.3, 20.8) の存在が示された。 $^1\text{H-NMR}$ のプロトン比がメトキシル炭素 3 個に対してアセチル基が 2 個存在することが確認された。

C と D の混合物の ^1H -および $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルから C のスペクトルを引いて検討した結果、C と D は類似したスペクトルを示すことから、これらは $[10\text{b}]$ の α -および β -異性体と決定したが、それぞれがいずれの構造であるかは確認できなかった。E および F は $^1\text{H-NMR}$ スペクトルがそれぞれメチルグルコシド=テトラアセタートおよびグルコース=ペンタアセタートのものに類似し、またガスクロマトグラフの保持時間もそれらのものに一致したが、少量しか得られないためフラノシドかピラノシドかなどの詳細な構造は確認することはできなかった。残留物 A を硫酸ジメチルによりメチル化したのちガスクロマトグラフ質量分析計で分析すると、二つの主生成物 (G, H) のほかに少量の副生成物 (I, J) が確認された。

ガスクロマトグラフにより分取した各成分のスペクトルデータから G および H はそれぞれ $[10\text{c}]$ の α -または β -異性体であり、また I および J はそれぞれ原料 D-グルコースのペンタメチル体 $[16\text{c}]$ の α -、または β -異性体であると結論した。すなわち G, H はともに CI 法で質量分析を測定しても分子イオンを示さなかったが、主ピークとして m/z 205 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$) が大きく現われた。I, J も同じく CI 法でも分子イオンを示さず主ピークは 219 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$) であった。さらに B を硫酸で加水分解しビス(*p*-ニトロフェニルヒドラゾン) $[11]$ をつくり既知の方法⁶⁾で合成した標品と混融した結果、一致した。

以上の事実から、本反応の主反応はグルコースの選択的な C5-C6 結合開裂反応であることが確認された。グルコースがこのよ

うな開裂反応をうけるのに対し α -メチルグルコピラノシド $[16\text{a}]$ は同条件下で反応せず、照射後アセチル化することにより $[16\text{b}]$ が回収された。本反応には光、および塩化チタン(IV)の両者が必要であり、そのいずれが欠けても本反応は起こらず、アセチル化後 $[16\text{b}]$ またはグルコース=ペンタアセタートが得られるのみであった。

同様な反応は D-ガラクトース $[12]$ について認められ、照射後アセチル化することにより $[10\text{b}]$ に相当するジアセタート $[13]$ が得られた。

主生成物 B を単離するさいに得られた初留中には $[10\text{a}]$ やメタノールのみから反応した生成物 $[14]$ ⁷⁾ などのほかに明らかに糖の分解生成物と思われるものも含まれているが、その量は少量であり、C5-C6 以外での C-C 開裂反応はあまり起こっていないと思われる。これはチタンの反応において第二級アルコールにくらべ第一級アルコールがより大きな反応性をもつためであろう。この傾向は前述の塩化チタン(IV)によるケトンとアルコールの C-C 結合生成物反応においても認められており、メタノールは他のアルコールにくらべてきわめて反応性がよいことと一致する。

著者らは本反応に対しつぎのような機構を考えている。D-グルコースおよび D-ガラクトースは酸性条件下メタノール中でまず α -および β -メチルフラノシド $[15]$ になり、さらに反応が進行して安定形の α -および β -ピラノシド $[16\text{a}]$ になることが知られている⁸⁾。本反応条件下でもまず糖がメチルフラノシド $[15]$ になり、この C5, C6 のヒドロキシル基の部分にチタンが配位し、照射により矢印で示された電子移動が起こって C-C 結合開裂が起こるものと考えられる。本反応が進行するためには第一級アルコールを含む 1,2-ジオール系の存在が必要なため、フラノシド形に異性化しにくいピラノシド $[16\text{a}]$ は反応しないものと思われる。

前に述べたように脂肪族アルデヒドはメタノール中塩化チタン(IV)存在下で照射しても C-C 結合生成反応は起こさず単にアルデヒドがジメチルアセタールになるのみであることから、本反応でも生成した $[18]$ はただちにアセタール化されて生成物 $[10\text{a}]$ になると思われる。脂肪族アルデヒドの光反応にさいして少

6) K. Iwadare, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **16**, 40(1941); Cf. T. D. Inch, *Carbohydr. Res.*, **5**, 53(1967).

7) 基質を加えない実験により確認した。

8) R. H. Pater, R. A. Coelho, D. F. Mowery, Jr., *J. Org. Chem.*, **38**, 3272(1973).

うに C-C 結合生成反応はカルボニル化合物とアルコール分子との反応であることを示している。

3 結 論

D-グルコースを塩化チタン(IV) 存在下メタノール中で石英透過光を照射すると選択的に C5-C6 結合の開裂が起こり、ペントースであるキシロジアルドース誘導体が 60% の収量で得られることがわかった。D-ガラクトースについても同様の反応が認められた。最近白石らは D-フラクトースを塩化鉄(III)存在下に光照射するとカルボニル基の α -位が選択的に酸化開裂をうけ、D-エリトロースを生成することを報告した⁹⁾。同様な反応は D-フラクトースの四酢酸鉛による酸化反応においても認められているが、糖類の酸化的 C-C 結合開裂反応は多くの場合無差別に起こり、選択的に反応させるためには特定の基をあらかじめ保護しておく必要がある。

これに対し、本反応では保護基をもたない糖自身から出発してカルボニル基などによって活性化されていない C5-C6 結合を選択的に開裂させる点が特徴的である。本反応が第一級アルコールを含む 1,2-ジオール系に特有な反応であり、本反応条件下でまず生成する不安定なメチルフラノシド中間体はその系に相当してただちに反応するためこの選択性が顕著に現われたものと思われる。第二級アルコールのみからなる 1,2-ジオール系の反応性がきわめて小さいことは、フラノシド構造に異性化しにくい α -メチルグルコピラノシドが本反応条件下で原料回収に終ることから確認された。

4 実 験

4.1 装 置

質量分析計は島津 GC-MS 6020 を用い、CI の測定には反応ガスとしてイソブタンを用いた。¹³C-NMR は日本電子 FX90Q を、また ¹H-NMR は日本電子 PS100 および PMX60SI を用いた。ガスクロマトグラフは、カラムとして SE30 を使用した。光反応は光源として高圧水銀灯(セン光源, SJ-1000, 1kW)を

量の水(実際は塩酸を用いる)を加えておくと、平衡によって生じる遊離のアルデヒドが光反応により C-C 結合生成反応を行なうことが認められているので⁹⁾、本反応の場合も塩酸を添加して光照射を行なうことにより [18] から [15] を再生成する可能性がある。もしこの逆反応が起こればグルコースの 5-位のみを選択的にエピマー化させることが可能であり、これに関しては現在検討中である。

以上のような C-C 結合開裂反応は糖の場合にかぎらずつぎの場合にも起こることが認められた。エチレングリコール誘導体 [19] を空气中で塩化チタン(IV) 存在下光照射すると [20] が塩化チタン(IV)基準で 16 倍の収量で得られた。[20] のメチレン基は [21] で示した図式によって生成したホルムアルデヒドに由来するものと考えられる。

実際 [19] にホルムアルデヒドを作用させることにより [20] が得られた。またレブリン酸をメタノール中塩化チタン(IV)存在下に光照射することによって得られるラクトン [23] は、ジクロロメタン中 2 mol のメタノールおよび 1 mol の塩化チタン(IV) 存在下光照射することにより C-C 開裂を起こしレブリン酸メチル [22] を再生することが確認された。すなわちラクトン [23] をこの条件下で 4 時間光照射すると [23] および [22] の 1:2 混合物となった。このさいジクロロメタン中のメタノールの量を増すにつれて [22] の割合は少なくなり、40 当量では [22] はほとんど認められなかった。この事実は、やはり従来考えてきたよ

9) K. Araki, M. Sakuma, S. Shiraishi, *Chem. Lett.*, 1983, 665.

用い, 光源から 3 cm 離れた場所に石英試験管 (内径 12 mm) をおき, 全体を水冷して試験管内で反応を行なった。

4.2 D-グルコースの光反応

4.2.1 光反応: 塩化チタン(IV) 1.5 cm³ をメタノール 200 cm³ に溶かし, これに D-グルコース 2.0 g を溶解させて 24 時間光照射を行なった。反応溶液を希水酸化ナトリウム水溶液で中和し, 生じた沈殿を濾去したのち濾液を減圧で濃縮し, 溶媒を完全に除去した。残留物を接触還元用マーゲンに入れ, 酢酸エチルで数回抽出した。減圧蒸留すると初留 0.21 g のち, 主留分 (B とする) 1.4 g が粘稠液体として得られた。bp 89~90°C/0.07 mmHg¹⁰⁾。

4.2.2 アセチル化: 上記 B (355 mg) を 4.3 cm³ の乾燥ピリジンに溶かし, 1.4 cm³ の無水酢酸を加え常温において 18 時間かきまぜる。減圧で濃縮したのち残留物を Kugelrohr で蒸留すると 288 mg の液体が得られた。bp 150~170°C (浴温)/1 mmHg¹⁰⁾。これはガスクロマトグラフにより [10 b-I] および [10 b-II]¹¹⁾ が約 85% 含まれていることが確認されたが, この二つのピークはかなり重なるため比を求めることはできなかった。それぞれを分取した結果, 主成分 [10 b-I] は単離できたが副成分 [10 b-II] は完全に単離することができず, ほぼ同量の [10 b-I] を含んでいた。この混合物のスペクトルから [10 b-I] のスペクトルを引くことにより [10 b-II] のスペクトルを求めた。

[10 b-I] — ¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 107.3, 102.1 (アセタール炭素), 80.67, 78.91, 74.36 (アルコール炭素), 55.62, 54.45, 52.96 (メトキシ炭素), および 169.4, 20.76 (アセチル炭素)

¹H-NMR (CCl₄) δ (ppm): 2.14 (s, 3H), 2.16 (s, 3H (アセチル基)), 3.39 (s, 3H), 3.43 (s, 3H), 3.47 (s, 3H (メトキシ基)), 4.15~5.55 (m, 5H (その他のプロトン))

[10 b-II] — ¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 101.4, 100.5 (アセタール炭素), 77.53, 74.50, 73.90 (アルコール炭素), 55.78, 54.45, 53.02 (メトキシ炭素), δ 169.4, 20.75 (アセチル炭素)

¹H-NMR (CCl₄) δ (ppm): 2.13~2.18 (6H (アセチル基)), 3.39~3.44 (9H (メトキシ基)), 4.20~5.55 (5H (その他のプロトン))

残留物 A を同条件でアセチル化すると上記 2 成分のほかにさらに 2 成分が少量得られた。ガスクロマトグラフ保持時間はそれぞれ α-メチルグルコシド=テトラアセタート, およびグルコース=ペンタアセタートのものに一致し, また ¹H-NMR スペクトルもこれらのものに類似しているが少量のため詳細な立体化学は確認できなかった。

4.2.3 メチル化: 残留物 A を硫酸ジメチル-水酸化ナトリウムを用いて常法¹²⁾にしたがってメチル化を行ない, 生成物を Kugelrohr で蒸留した。bp 110~140°C (浴温)/1.5 mmHg¹⁰⁾。この留分をガスクロマトグラフで分析した結果, 4 成分が得られた。各成分を分取して GC-MS で分析した結果, 主成分 [10 c-I] お

よび [10 c-II]¹¹⁾ のほかに少量の [16 c-I] および [16 c-II]¹¹⁾ が確認された。

[10 c-I] — CI-MS (*m/z*): 206, 205 (M⁺-OCH₃, base peak), 175, 173, 145, 143, 101

EI-MS (*m/z*): 205 (M⁺-OCH₃), 173, 161, 145, 130, 117, 101, 89, 76, 75 (base peak)

¹H-NMR (CCl₄) δ (ppm): 3.30~3.38 (singlets の重なり, 15H), 3.5~4.7 (m, 5H)

[10 c-II] — CI-MS (*m/z*): 206, 205 (M⁺-OCH₃, base peak), 175, 172, 145, 143, 101

EI-MS (*m/z*): 205 (M⁺-OCH₃), 173, 161, 145, 117, 101, 89, 88, 76, 75 (base peak)

¹H-NMR (CCl₄) δ (ppm): 3.25~3.38 (singlets の重なり, 15H), 3.4~4.8 (m, 5H)

[16 c-I] — CI-MS (*m/z*): 219 (M⁺-OCH₃), 187, 186 (base peak)

EI-MS (*m/z*): 149, 102, 101, 89, 88 (base peak), 75, 73, 71

¹H-NMR (CCl₄) δ (ppm): 3.3~3.6 (m)

[16 c-II] — CI-MS (*m/z*): 219 (M⁺-OCH₃), 187, 186 (base peak)

EI-MS (*m/z*): 187, 149, 145, 101, 89, 88 (base peak), 75, 73, 71

¹H-NMR (CCl₄) δ (ppm): 3.3~3.6 (m)

4.2.4 ビス(p-ニトロフェニルヒドラゾン): 留分 B 92 mg に 0.1 mol·cm⁻³ 硫酸 5 cm³ を加え 1 時間還流する。p-ニトロフェニルヒドラジン 134 mg を少量の希硫酸に溶かした溶液を加えると沈殿が生成する。濾集し, 少量のピリジンを含むエタノールから再結晶する。mp 192°C。別途合成したもの⁹⁾ (mp 188°C) との混融, mp 190°C。

4.3 2-メトキシエタノール [19] の光反応

2-メトキシエタノール [19] 20 cm³ に塩化チタン(IV) 0.1 cm³ (0.9 mmol) を加え石英試験管中で 23 時間光照射した。光照射後減圧濃縮し, 水を加えてからクロロホルムで抽出し, 抽出物を減圧濃縮すると [20] が得られた。2.4 g (14.6 mmol), bp 99~100°C/21 mmHg¹⁰⁾。このものは [19] とホルマリンからメチラル合成法¹³⁾にしたがって合成した標品 [20] とスペクトルデータ (IR, NMR) およびガスクロマトグラフ保持時間が一致した。

同様の方法で 2-エトキシエタノールからも相当する [20] が得られた。

4.4 γ-ヒドロキシメチル-γ-バレロラクトン [23] の光反応

既報^{2b)}の方法で合成した [23] 0.143 g をメタノール 0.148 g および塩化チタン(IV) 0.1 cm³ を含むジクロロメタン溶液 15 cm³ に溶かし, 石英試験管中で 3 時間照射する。反応後減圧濃縮し, 水を加えたのちクロロホルム抽出し, 溶媒を除去すると粗生成物 0.180 g が得られた。これは ¹H-NMR およびガスクロマトグラフ分析からレブリン酸メチル [22] およびラクトン [23] の 2:1 混合物であることがわかった。

13) C. A. Buehler, F. K. Kirchner, G. F. Deebel, "Organic Syntheses", Coll. Vol. III, p. 468 (1955).

10) 1 mmHg=133.322 Pa.

11) I, II は α-体または β-体。

12) E. S. West, R. F. Holden, "Organic Syntheses", Coll. Vol. III, p. 800 (1955).

**Special Articles on
Photochemical Reactions and Applications**

**A Selective C-C Bond Cleavage of D-Glucose and D-Galactose by
the Titanium(IV) Chloride-catalyzed Photoreaction**

Tadashi SATO*, Kazuo TAKAHASHI and Shuji ICHIKAWA

*Department of Applied Chemistry, Waseda University ;
Ookubo, Shinjuku-ku, Tokyo 160 Japan*

The titanium(IV) chloride-catalyzed photoreaction has been carried on some sugar molecules. Under these reaction conditions, D-glucose [9] and D-galactose [12] underwent a selective bond cleavage at the C 5-C 6 position, producing the corresponding pentodialdose derivatives [10 a] and [13], respectively. The reaction is considered to proceed through 1) isomerization to furanoside structure [15], 2) formation of a titanium chelate at the C 5 and C 6 hydroxyl groups [17], and 3) electron transfer within the chelate. The good selectivity of the reaction was rationalized by assuming the highest reactivity at the 1,2-diol system including the primary hydroxyl group.

~~~~~