

分枝5,6-ヘキソ-セン類の合成
 (神奈川県立いわき明星大理工) 佐藤憲一・佐久間昭悟・田中泰行・吉村寿次

1. 5,6-ヘキソ-セン類は5位の反転デオキシ化やサイクリトール合成などの重要中間体として知られており、我々らは既にその簡便な合成法を確立し報告している¹⁾。今回新規な分枝5,6-ヘキソ-セン類の合成を目的とし同手法を検討した結果収率よく目的物を得ることに成功した。またこれらの誘導体は分枝サイクリトールへ変換可能であることから、代表化合物であるテトロドトキシンの基本骨格合成を目的とし、その5,6-ヘキソ-セン誘導体合成原料である分枝糖の合成についても検討し知見が得られたので報告する。

2.3 常法により合成した6-ブロム-分枝糖誘導体(1-4)とNaI, *n*Bu₄N⁺をそれぞれDM₂O中80℃で6~12時間反応させ、さらに1.2当量のDBUを加え80℃で8~9時間反応させた(One Pot反応)。その結果を下に示した。

図1

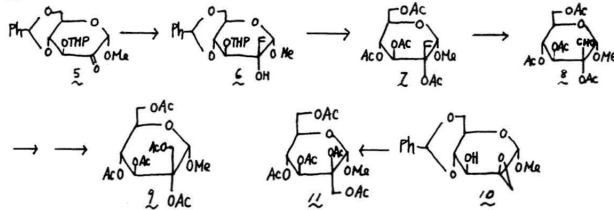
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Yield (%)
1	H	OAc	Me	OAc	85
2	H	OAc	OAc	Me	80
3	Me	OAc	OAc	H	85
4	OAc	Me	OAc	H	60

以上のように分枝糖を出発原料とした場合でも高収率かつ簡便に分枝5,6-ヘキソ-セン類が得られることが明らかとなった。

次にテトロドトキシンの基本骨格の合成を目的とした分枝5,6-ヘキソ-セン誘導体合成原料の調製について検討した。目的とする分枝サイクリトールとヘキソ-センとの関係を図2に示してある。目的とする分枝糖をD-グルコースにより合成するためには、C-2



位へのヒドロキシメチル分枝の立体選択的導入、4位の反転および6位への脱離基導入が必要となる。そこでまず分枝導入について検討した。D-グルコースを原料とし、6行程で得られる2-ウロ-ース誘導体5をグリニヤール反応により相当するビニル誘導体6へ変換(図3)



した(収率82%)。ついで酸加水分解、アセチル化によりテトラアセチル誘導体7とし、オゾン酸化により相当するアルデヒド誘導体8を83.2%の収率で得た。アルデヒドをNaBH₄で還元し高収率で目的とする2-C-ヒドロキシメチル誘導体とし、その構造はペンタアセチル誘導体8として確認した。また分枝の立体は構造既知の2-スビロエポキシ体より導いたペンタアセチル誘導体8と物性が異なることから目的とする分枝が導入されていることが確認された。現在ヘキソ-セン誘導体への変換を積極的に進めている。

1) 佐藤ら, BHC第55秋季年会, 講演予稿集II, 756 (1987)