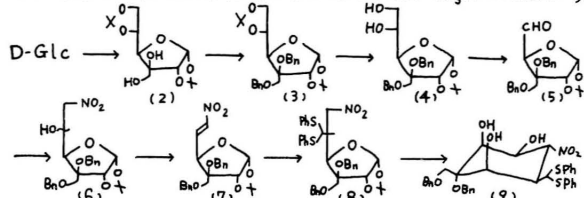


1 ニトロ糖の分子内ニトロメタン縮合によるニトロサイクリトールの合成手法を用い、演者らはテロドトキシンの基本骨格である分枝サイクリトール(1)を合成し既に報告している¹⁾。しかしそれはその合成収率や保護基の立体障害などの点でフグ毒合成原料として好ましくなかった。そこでその改良を目的として収率の向上および化学修飾について検討し、知見が得られたので報告する。

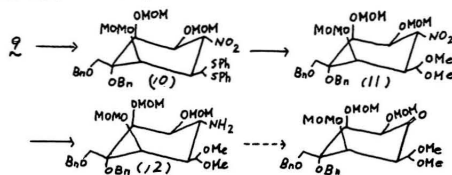
2, 3 D-Glcを出発原料とし、5行程で得られた3-C-ヒドロキノンメチル誘導体(2)を常法によりベンジル化し80%の収率で相当するベンジル誘導体(3)を得た。以前のメチレン保護では分子間での副反応が生じ、収率は6%であった。これを室温で70%酢酸で処理し定量的に5,6位の脱保護されたジオール誘導体(4)を得た。ついで過ヨウ素酸酸化により滅炭し、アルデヒド誘導体(5)へと導き、さらにニトロメタンを反応させニトロアルコール(6)へと変換した。収率は2行程で74%であった。さらに(6)をMsCl-Et₃Nで処理し、



ニトロオレフィン誘導体(7)を収率85%で得た。次に増炭によるアルデヒド機能の導入であるが、1,3-ジチアンは試薬の

さとうけんいち・むらじゅたが・よしむらじゅうじ

調製、毒性、悪臭の点で問題があったので、ビスフェニルチオメタンを用いた。2から(8)への変換収率は79%であり、生成物の異性体比は試薬を変えることによって向上した(D-グルコ型:L-イド型5:4→9:1)。2を70%酢酸中加熱還流し、1,2位のイソプロピリデン基を脱保護性、NaHCO₃を用いて分子内ニトロメタン縮合を行ない目的とする分枝ニトロサイクリトール(9)を84%の収率で得た。以上保護基と試薬を変えることにより(8)が効率よく合成出来ることが判った。さらにフグ毒合成のためにはニトロ基の根元での増炭反応が必要であるが、以前は保護基としてイソプロピリデン基を用いたため、種々検討したが成功しなかった。その理由が立体障害によるものと考へ、2をメチラールで処理し比較的立体障害の少ない保護基をもつメチンメチル(MOM)誘導体(10)を97%の収率で得、ついで74%の収率でジメチルアセタール誘導体(11)へと変換した。さらに(11)をラネーニッケル存在下、接触還元し相当するアミノ誘導体(12)を高収率で得た。(11)への直接増炭反応および、(12)を一度カルボニル誘導体へ変換後増炭する方法について現在検討中である。



M. Funabashi, et al., J. Chem. Soc., Perkin I, 1980, 14.