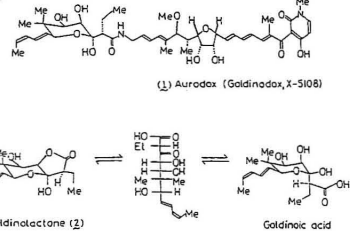


1.4- 共役付加反応を利用するゴルツノラクトンの合成研究  
 (神奈川大工・いわき明星大理工\*・東大理工) 佐藤憲一・梶原康宏・吉村寿次\*・橋本弘信\*\*

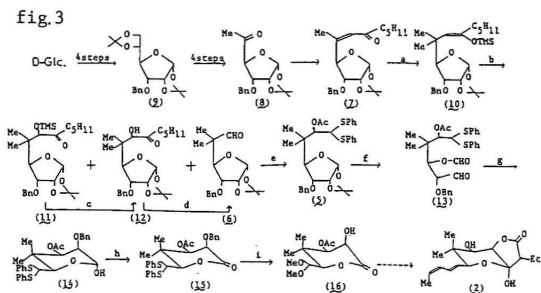
1. 微生物 *Streptomyces Goldiniensis* より単離。構造決定された抗生物質 *Aurodox*(1) の一構成単位であるゴルツノラクトン(2)はピラノース環内に4級炭素を含み、又同じ環から炭素鎖の伸びた特異な構造を有していることから、その全合成についての研究が展開されている<sup>1)</sup>。K.C. Nicolaou<sup>2)</sup>らも既に *fig.1*



中間体(3)を経由し(2)の全合成に成功しているが、濃着らは大量合成が可能な全合成法を確立する目的で図2に示した合成戦略に従って検討し既に(2)までの合成結果については報告した<sup>3)</sup>。今が合成できれば合成法が確立するものと判断し、今回は乙から左への変換反応について検討したのでその結果について報告する。

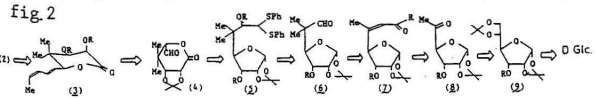
2.3. D-Glc. より9工程を経て得た共役イオン(2)を1.4-共役付加反応でgem-ツメケル体(4)に変換した。続いてオゾン酸化で目的物(5)とともに(12)を生成比5:4:1で得たが(12)は3工程で左へ効率的に変換した(12の全収率75%)。次にケオアセトール化により必要な立体配置を有する(5)をそのエピマーとの生成比4:1で得る

らに乙の6位水酸基のアセケル化、1,2位のイソプロピリデン基の脱保護、続いて過ヨウ素酸化によりアルデヒド体(2)を得た。次にアセケル基の脱保護によるピラノース誘導体への変換を行った結果、アシル基転位反応をもつた生成物(6)が選択的に得られた。続いて1位を酸化して(7)とした後、ツメケルアセトール化さらに2位のベンジル基を脱保護することにより(8)を得た。乙から左への変換反応について現在検討中である。



(a) Me<sub>2</sub>CuLi, THSCl, DMSO; Et<sub>2</sub>O, -78°C, 98% (b) O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Py then excess Me<sub>2</sub>S (c) BuLi, NEt<sub>3</sub>, THF; rct; quant (d) (1) MeNH<sub>2</sub>, EtOH; quant (2) NaIO<sub>4</sub>, MeOH-H<sub>2</sub>O; quant (e) (1) 8-phenylchlorotriacetate; o-BuLi; THF; 86% (2) Ac<sub>2</sub>O; Py; quant (f) (1) 70% AcOH; quant (2) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O; Et<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O; 94% (g) MeONa; MeOH; quant (h) DMSO (COCl)<sub>2</sub>; Et<sub>2</sub>N; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> -78°C, 76% (i) (1) HgCl<sub>2</sub>, HgO; BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub>; CH(OHMe)<sub>2</sub>; MeOH; 65% (2) H<sub>2</sub>; Pd(OH)<sub>2</sub>; EtOH; quant.

1) 吉村ら。第5回有機合成化学協会関東支部新潟市ホップウム要旨集, P 15 (1984).  
 2) K.C. Nicolaou and R.E. Dolle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **107**, 1691 (1985).  
 3) 佐藤ら。日本化学会第54春季年会講演予稿集Ⅱ, P 1162 (1987).



さとうけんいち・かじはらやすひろ・よしむらじゅうじ・ほしもとひろのが