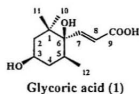


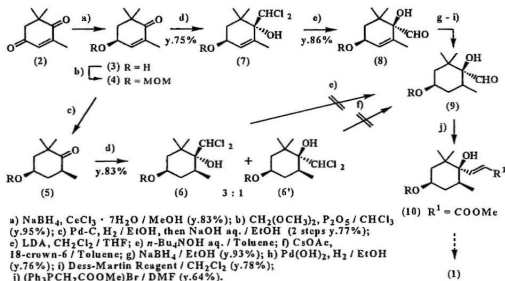
(神奈川大工) 赤井昭二・筒井栄光・井上和憲・大澤忠嗣・佐藤憲一

Synthetic Study on d,l- Glycoric acid (Faculty of Engineering, Kanagawa University) Akai, Shoji; Tsutsui, Shigemitsu; Inoue, Kazunori; Osawa, Tadatusgu; Sato, Ken-ichi

1. 我々は、分枝鎖を有する一連のシクリトール誘導体の合成研究を行っている。今回報告する Glycoric acid(1) は、1996 年 Chakravaty らによってインド原産の蜜柑科樹木より単離・構造決定されたカロテノイド代謝物であり、肝臓内の毒素に対し解毒作用を示す新規化合物である<sup>1)</sup>。演者は、1 の合成が市販の 2,6,6'-Trimethyl-2-cyclohexene-1,4-dione(2) を出発原料とし、当研究室で開発した分枝導入法を適用することで簡便に行えると考え検討した。



2.3. まず出発原料 2 の 4 位カルボニル基のみを位置選択的に還元し<sup>2)</sup>、次いで水酸基を MOM 基で保護し 4 を得た。5 位のメチル分枝鎖を構築するために 4 を接触還元後、アルカリで処理し 5 を得た。当研究室では有用な分枝鎖構築法を開発しており<sup>3)</sup>、本手法を用いれば中間体である S,R どちらの立体のジクロロメチル体からも望む立体の  $\alpha$ -ヒドロキシアルデヒド体を得ることが可能と考えられる。そこで、5 にジクロロメチルチウムを反応させ、6 および 6' (3:1) を収率良く得たが、続く 9 への変換反応は予期に反し進行しなかった。この原因は立体障害であると考え、比較的障害の少ないと考えられる 4 に対し先と同様に反応を行い 7 とし、次いで 8 へ 2 工程収率 65% で誘導した。そこで、8 の二重結合を接触還元するためにホルミル基を一旦還元し、続いて接触還元、酸化を行い目的とする 9 を 3 工程収率 55% で得た。9 のホルミル基への分枝鎖伸長の検討を Knoevenagel 反応及び Horner-Wittig 反応を用いて行い、Horner-Wittig 反応が 10 を最も収率良く与えた。得られた 10 の保護基を脱保護すれば 1 へ導けると考え、現在その検討を行っている。



1) A. K. Chakravarty *et al.*, *Chem. Pharm. Bull.*, **44**, 1421 (1996).

2) R. S. Garigipati *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5562 (1990).

3) K. Sato *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 225 (1997).