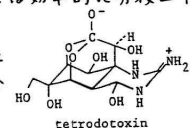


テトロドトキシン中間体としての分枝サイクリトールの合成研究
 (神奈川大工・いわき明星大理工*)佐藤憲一○中村 豊・藤原康宏・中村清人・三上一利・吉村寿次*

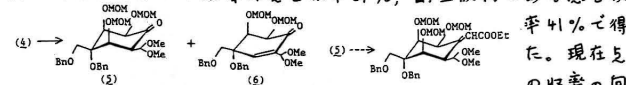
1. 演者らはテトロドトキシンの基本骨格である分枝サイクリトールの合成について、(1)分枝糖の分子内ニトロメタン縮合による方法、(2)分枝5,6-ヘキソ-セン誘導体のFerrier反応による方法の2つの方法で検討を行っており、方法(1)では効率的に分枝ニトロサイクリトールを合成し、その修飾を行って(4)までを得たことを、又方法(2)では2位に必要な立体配置を有するヒドロキシメチル分枝誘導体(5)を合成したことを既に報告した。



今回、方法(1)では分枝ニトロサイクリトール(3)のニトロ基の根元への増炭ならびにカルボニル化、方法(2)では分枝5,6-ヘキソ-セン誘導体の合成とサイクリトールへの変換反応について検討を行ったので、その結果について報告する。

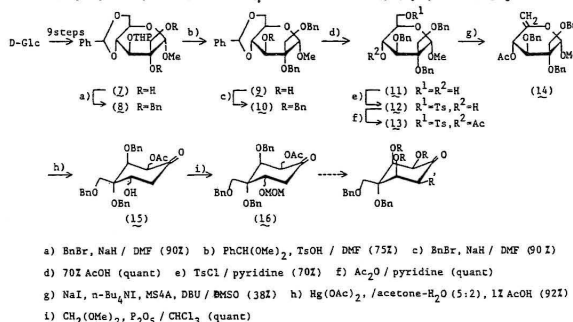
2, 3 方法(1)について、テトロドトキシン合成のためには、ニトロ基の根元での増炭が必要であるが、OHCCOOMeをはじめとする種々の増炭法を試みたが成功しなかった。そこで(1) R¹=H, R²=CH(SPh)₂, R³=NO₂
 (2) R¹=MOM, R²=CH(SPh)₂, R³=NO₂
 (3) R¹=MOM, R²=CH(OMe)₂, R³=NO₂
 (4) R¹=MOM, R²=CH(OMe)₂, R³=NH₂

でニトロ基を一度カルボニル基に変換した後、増炭することとした。しかしニトロ基の直接カルボニル化は困難であったため、これを還元して得た(4)をt-Bu-OCl₂で処理し、NaOEtを加えた後、硫酸で加水分解を行い、目的物であるカルボニル誘導体(5)を収率31%、副生成物である(6)を収率41%で得た。現在の収率の向



上ならびに増炭反応について検討中である。

方法(2)について、D-グルコースから9工程を経て得たヒドロキシメチル誘導体(8)をジベンジル誘導体(9)とした。次にα,α-ジメチルシトルエン存在下、TsOHで脱THP化し(10)を得、さらにベンジル化を行ってトリベンジル誘導体(11)とした。10の脱ベンジリデン化後、6位の選択的トシル化を行い(12)を得、4位をアセチル化し(13)とした。次にNaI, n-Bu₄NI, MS4A/DMSOで一旦6位をヨード化した後、DBUで処理し分枝5,6-ヘキソ-セン誘導体(14)を得た。これをHg(OAc)₂/acetone-H₂Oで処理し目的とする分枝サイクリトール(15)をエピマー混合物(4:1)で得た。さらにこれをメチラールで処理し(16)を得た。現在その立体配置の確認およびデオキサン部分へのアルデヒドファンクションの導入について検討中である。



1) 佐藤ら, 日本化学会第56春季年會講演予稿集IPII28, 1129 (1988).

さとうけんいち・ながむらゆたか・かじはらやすひろ・むらむらきよと・みかみかずとし・よしむらじゅうじ