

29N-pm06

Ca²⁺ チャネル活性化物質ピンナトキシシンAの全合成研究

○菊地 史朗¹, 中村 精一¹, 橋本 俊一¹ (¹北大院薬)

【目的】ピンナトキシシン類は、上村らにより単離・構造決定された、Ca²⁺チャネル活性化作用を示す化合物群である。我々は既に、二重ヘミケタール形成/分子内ヘテロ Michael 反応により BCD 環部を、エキソ選択的 Diels-Alder 反応により G 環部を構築している。今回は、マクロ環化異性化反応による炭素 27 員環の構築を経る全合成を目的とした。

【方法・結果】Diels-Alder 反応で得られた生成物から 8 工程で環化前駆体 **1** を調製してマクロ環化異性化反応を検討した。その結果、**1** のアセトン溶液に、50°C で 10 mol %の[CpRu(CH₃CN)₃]PF₆ を加えることにより、望みの環化生成物 **2** が収率 78%で得られることがわかった。**2** の C6 位 TMS 基を除去し、生じた水酸基を MnO₂ でエノンへと酸化した後、Stryker 試薬を作用させることで不要な C7-C8 二重結合を還元した。C1 位 TBS 基を除去した後、トシル化を経てアジド **3** へと導いた。**3** からピンナトキシシン A への変換を現在検討中である。

