

29M-am01

苔類のセスキテルペン crispatanolide のキラル全合成と絶対配置

○河野 貴之¹, 熊野 未奈子¹, 児玉 光¹, 亀岡 雅代¹, 山本 章代¹, 水谷 怜子¹,
中島 勝幸¹, 宗野 真和¹, 通 元夫¹(¹徳島文理大薬)

【目的】 Crispatanolide (**1**)は苔類マキノゴケ(*Makinoa crispata*)から単離，構造決定されたセスキテルペンである。その絶対配置はX線結晶解析により決定されているが，絶対配置はまだ決定されていない。今回我々は，その絶対配置を明らかにすることを目的としてキラル合成を行い，絶対配置を図に示す**1**と決定した。

【方法・結果】 ケトン**2**のCBS還元 (catecholborane, rt, 24 h)を利用することによりキラルなアルコール(-)**3** (収率 99%, 88.7%ee)を得た。このアルコールを手がかりとして Eschenmoser 転位反応等を用いエノン(-)**4**へと誘導した。さらに，イソプロペニル基の1,4-付加，イソプロピル基の付加，PMB 基の脱保護，酸化反応に続くラクトン化，RCM 反応により環化させ，ラクトン環を有する三環性化合物を得た。次いで Simons-Smith 反応により3員環を導入することにより(+)-**1** ($[\alpha]_D^{25}+72.7^\circ$; lit. $[\alpha]_D^{25}+68.7^\circ$)の全合成を達成した。これにより，天然物の絶対配置を図に示すものと決定した。

