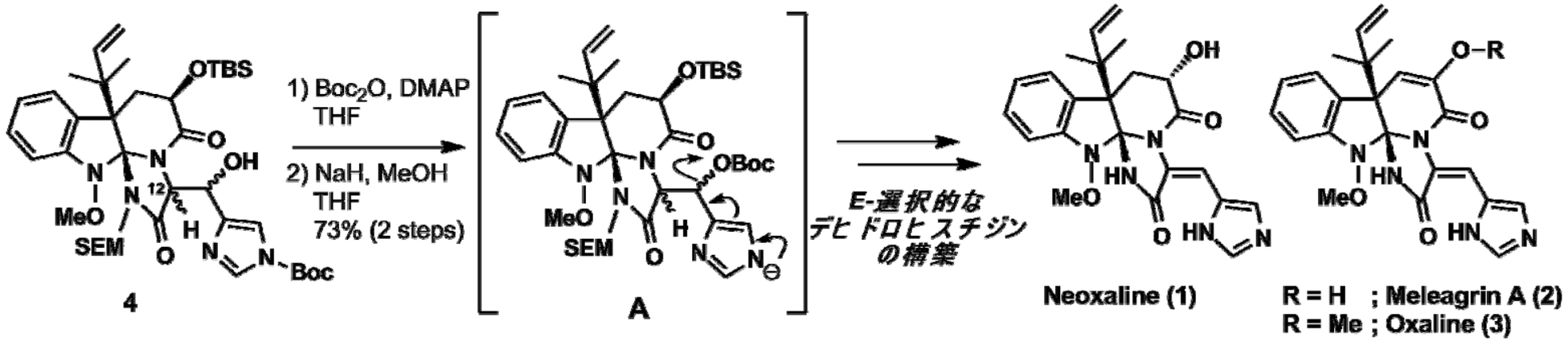
28H-am02S

インドリンスピロアミナール骨格を有する Neoxaline 類の効率的な全合成

○井手口 哲也[1], 山田 健[1,2], 白畑 辰弥[3], 廣瀬 友靖[1,2], 菅原 章公[1,2], 小林 義典[3], 大村 智[2], 砂塚 敏明[1,2]（[1]北里大院感染制御, [2]北里大生命研, [3]北里大薬）

【背景・目的】Neoxaline (**1**)は北里研究所にて真菌 *Aspergillus japonicus* Fg-551 の培養液中より単離されたインドールアルカロイドであり、類例の無いインドリンスピロアミナール骨格と橋頭位のリバースプレニル基、*E*-デヒドロヒスチジンが高度に密集した構造を有する。我々は特異な骨格を有する **1** に興味を抱き、**1** の不斉全合成を達成した (*J. Am. Chme. Soc.* **2013**, *135*, 12568.)。しかし、合成最終段階における光照射による異性化反応は収率が低く、本合成法には改善の余地が残されていた。今回我々はアルドール付加体の水酸基部の脱離条件の検討から、*E* 選択的なデヒドロヒスチジンの構築法を見出し、**1** と類縁体である Meleagrin A (**2**)、および Oxaline (**3**)の全合成を達成したので本年会にて報告する。

【方法・結果】アルドール反応によりインドリンスピロアミナール体の 12 位にイミダゾールユニットを導入し、ジアステレオ混合物 **4** を得た。**4** の水酸基に脱離基として Boc 基を導入し、塩基性条件下にてイミダゾール部の Boc 基を除去したところ、**A** に示す反応機構で脱炭酸が進行し、高い *E* 幾何選択性でデヒドロヒスチジン部を構築できた。続く種々官能基変換により、**1**、**2**、**3** の全合成を達成した。