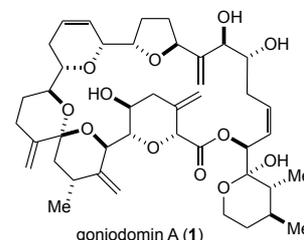




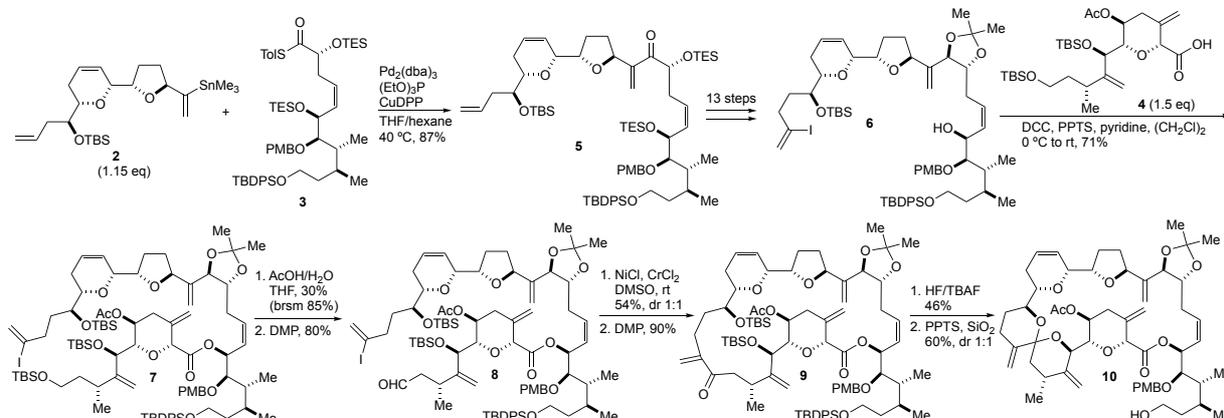
ゴニオドミン A の全合成研究 Studies toward the Total Synthesis of Goniiodomin A

川島悠岐、三好太郎、岩崎浩太郎、不破春彦、佐々木 誠（東北大院生命科学）

ゴニオドミン A (1) は渦鞭毛藻 *Alexandrium hiranoi* から強力な抗カビ活性物質として単離された 23 員環ポリエーテルマクロリド天然物である¹⁾。我々は天然標品の詳細な二次元 NMR 解析と分解・誘導化実験により本天然物の絶対配置を帰属し²⁾、それ以来、その全立体構造の確定を目的として全合成研究を行なっている。これまでにフラグメントの合成³⁾とマクロラクトン化反応前駆体の合成⁴⁾が達成されている。今回我々は、分子内野崎-檜山-岸 (NHK) 反応によるマクロラクトン骨格の構築を鍵工程とした全合成研究に取り組んだのでその詳細を報告する。



まず、従来のフラグメント合成法を改良し、2、3 及び 4 のグラムスケールでの合成法を確立した⁵⁾。ビニルスズ 2 とチオエステル 3 を Pd 触媒によるクロスカップリング反応で連結し、エノン 5 へと良好な収率で誘導した。次に 13 段階の変換を経てビニルヨージド 6 へと変換した後、Keck エステル化条件下カルボン酸 4 との縮合によりエステル 7 を合成した。続く 2 段階の変換によってアルデヒド 8 を得た後、分子内 NHK 反応と生じたアルコールの酸化を行うことで、エノン 9 を中程度の収率ながら得ることに成功した。さらに 2 段階の反応を行うことでスピロアセタール 10 の生成を確認した。現在、スピロアセタール化反応について検討を進めている。



<参考文献>

- 1) M. Murakami et al., *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1149.
- 2) Y. Takeda et al., *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1013.
- 3) (a) T. Saito et al., *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5274; (b) T. Saito et al., *Tetrahedron* **2011**, *67*, 429.
- 4) M. Nakajima, Ph. D. Thesis, Tohoku University, 2013.
- 5) H. Fuwa et al., *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 2213.

発表者紹介

氏名 川島 悠岐 (かわしま ゆうき)
 所属 東北大学大学院生命科学研究科
 分子生命科学専攻
 学年 博士課程後期 3 年の課程 3 年 (D3)
 研究室 生命構造化学分野

