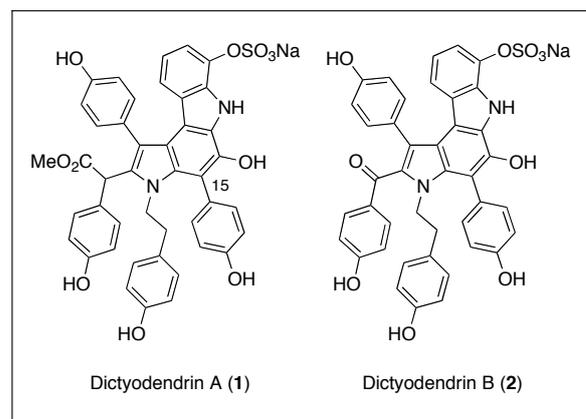


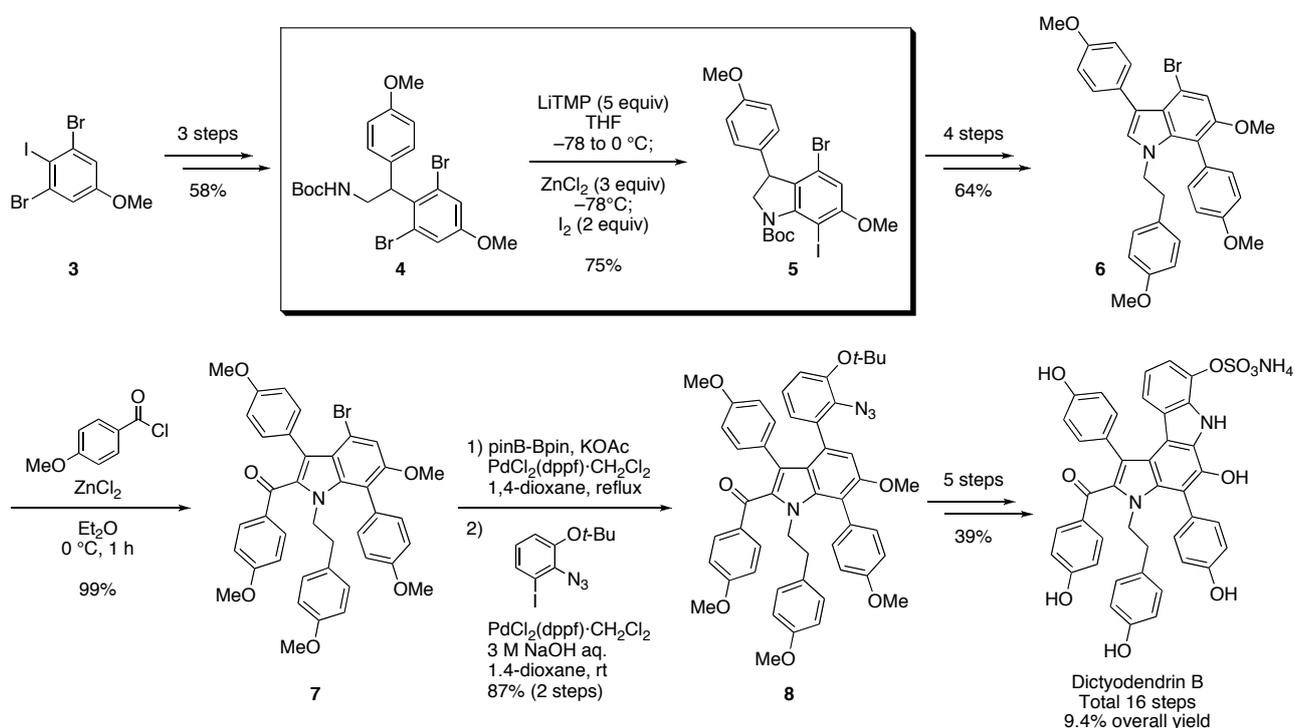
Dictyodendrin A および B の全合成

○藤原栄人¹、岡野健太郎^{1,2}、福山透²、徳山英利^{1,2}(¹ 東北大院薬、² 東大院薬)

Dictyodendrin 類は、伏谷および松永らにより海綿から単離・構造決定され、海産性の天然有機化合物としては、初めてテロメラーゼ阻害活性(IC₁₀₀ = 50 μg/mL)を示すことから注目を集めている化合物群である。¹しかし、dictyodendrin 類は二つの窒素原子を含む電子豊富な多置換芳香環を有することから合成には困難がともなうと予想され、現在までのところ、Fürstnerらにより dictyodendrin B (2)、C、E の全合成が報告されているのみである。²今回、この特異な構造と重要な生理活性に興味を持ち合成研究を行った結果、ベンザインを経由する新規 7 位置換インドリン合成法を確立し、1 の初の全合成および 2 の全合成を達成することができた。



トリハロベンゼン **3** から 3 工程でジブロモベンゼン誘導体 **4** を得た。**4** に対し、過剰量の LiTMP を -78 °C で加えた後に昇温することで、ベンザインを経由して環化が進行し、そのままワンポットで塩化亜鉛とヨウ素を順次作用させ、きわめて立体的に混み合った位置にヨウ素化されたインドリン **5** を得た。ここから、ヨウ素選択的鈴木-宮浦クロスカップリングと *N*-アルキル化を経てインドール **6** へと導いた。**6** に対し、2 位選択的 Friedel-Crafts アシル化⁴と、アジドフェニル基の導入を行って **8** へと導き、その後ナイトレン中間体を経る分子内 C-H 挿入反応によりカルバゾール骨格の構築を行い、**2** の全合成を達成した。また、**1** については、共通の合成中間体 **6** に対し 2 位選択的 Friedel-Crafts アルキル化を行った後、同様の工程を経て初の全合成を達成した。



参考文献

- (1) Fusetani, N. and Matsunaga, S. *et al. J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2765. (2) (a) Fürstner, A. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11620. (b) Fürstner, A. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8087. (3) Fukuyama, T. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6630. (4) Cuny, G. D. *et al. Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 5411.