

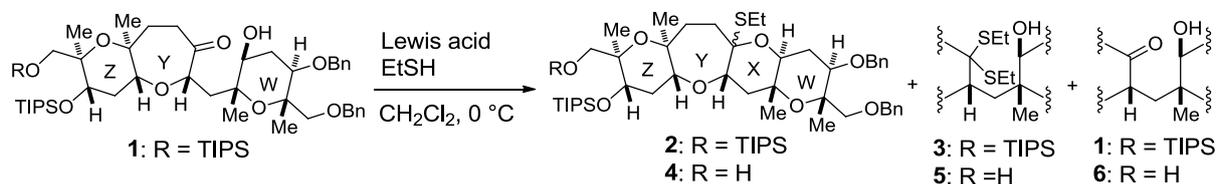
In(OTf)₃/MS4A を用いた混合チオアセタール化：

マイトトキシンの WXYZ 環部の改良合成

Mixed Thioacetal Formation Using In(OTf)₃/MS4A: Improved Synthesis of the WXYZ-Ring System of Maitotoxin

中嶋勇晴^{1,2}、大島崇宏²、長谷川太志²、村田道雄²、鳥飼浩平¹、大石 徹¹
(九大院理¹、阪大院理²)

シガテラ食中毒の原因物質の一つであるマイトトキシン(MTX)は、渦鞭毛藻 *Gambierdiscus toxicus* が生産する梯子状ポリエーテル化合物である。我々は、独自に開発した α -シアノエーテルを経由した二環構築型収束的合成法によって MTX の WXYZA'B'C'環部の合成に成功している¹⁾。しかし、鍵中間体である WXYZ 環部の合成において次のような問題点が残されていた。X 環部構築の際、ヒドロキシケトン(**1**)に対して Zn(OTf)₂ を用いた混合チオアセタール化を行ったところ、反応が遅く、長時間反応させるとジチオアセタール(**3**)が副生するため、反応を途中で停止し、回収した原料(**1**)に対して繰り返し反応を行う必要があった。種々反応条件を検討した結果、MS4A 存在下 In(OTf)₃ を用いて混合チオアセタール化を行うと、一部シリル基の脱離を伴うものの、従来法と比べて反応速度および、目的物の収率が向上した。さらに、**2** に対して Me₂Zn / Zn(OTf)₂ を作用させることにより、核間メチル基の導入にも成功した。



entry	Lewis acid (1.2 eq)	MS4A/%wt	time/ min	yield/ %		
				2 (4)	3 (5)	1 (6)
1	Zn(OTf) ₂	—	270	42 (0)	8 (0)	42 (0)
2	In(OTf) ₃	—	90	25 (16)	7 (7)	32 (13)
3	In(OTf) ₃	200	35	66 (13)	14 (4)	3 (0)

<参考文献>

1) Oishi, T.; Hasegawa, F.; Torikai, K.; Konoki, K.; Matsumori, N.; Murata, M. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3599.

発表者紹介

氏名 中嶋 勇晴 (なかしま たけはる)
所属 九州大学大学院理学府化学専攻
学年 D2
研究室 生物有機化学研究室

