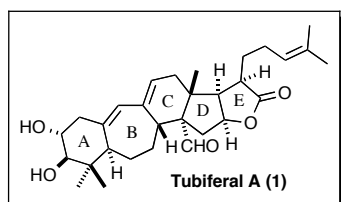


# ツビフェラル A の全合成研究

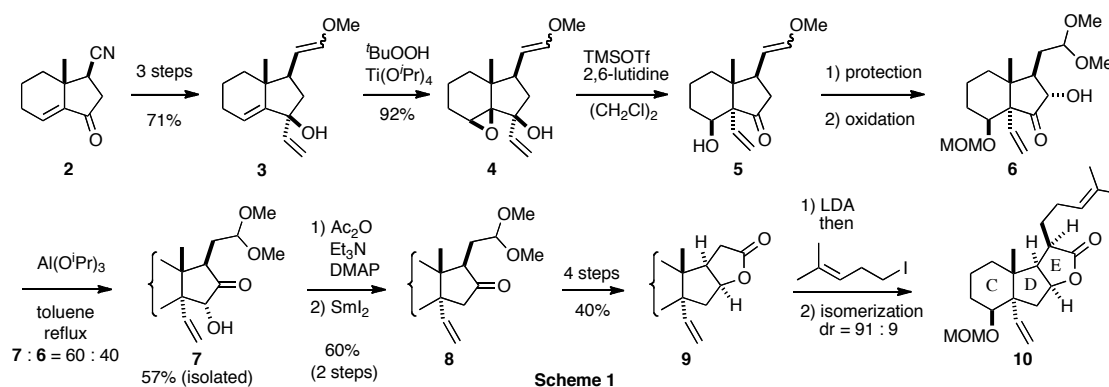
## Synthetic Studies on Tubiferal A

平松孝啓 (D2)<sup>a)</sup>、高橋基将<sup>b)</sup>、谷野圭持<sup>b)</sup> (北大院総化<sup>a)</sup>、北大院理<sup>b)</sup>)



ツビフェラル A(1)は、変形菌コモチクダホコリ (*Tubifera dimorphotheca*)から単離・構造決定されたテルペノイドであり、ピンクリスチン耐性ヒト扁平上皮がん細胞に対して薬剤耐性克服作用を示す<sup>1)</sup>。1は、 $\gamma$ -ラク톤を含む5環性骨格上に、共役ジエン、1,2-ジオール、およびアルデヒド基が配置された複雑な構造を有する。その全合成における最重要課題は、両核間位が四級不斉炭素である歪んだ6-5トランス縮環骨格をいかにして構築するかにある。我々は、独自に開発したシクロペンテンアニュレーション法<sup>2)</sup>と骨格転位反応を用いてこの問題を解決し、1のCDE環セグメントを不斉合成したので報告する。

まず、当研究室で大量供給法を確立した光学活性な不飽和ケトン2を、3工程でアリルアルコール3に変換した。3の位置および立体選択的酸化により得たエポキシアルコール4に2,6-ルチジン存在下でTMSOTfを作用させてビニル基の転位反応を行い、トランス6-5縮環骨格の構築に成功した。こうして合成したCD環セグメント5をケトール6に変換後、 $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ と共に加熱して異性体7と原料6の平衡混合物を得た。目的物7を分離し、対応する酢酸エステルを $\text{SmI}_2$ 還元を経てケトン8に導いた。このものから4工程で得られるラクトン9にホモプレニル基を導入し、異性化反応を経てCDE環セグメント10の合成を達成した。ポスター発表では、1の左側セグメントの不斉合成についても報告する予定である。



### <参考文献>

- 1) Kamata, K.; Onuki, H.; Kirota, H.; Yamamoto, Y.; Hayashi, M.; Komiyama, K.; Sato, M.; Ishibashi, M. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 9835.
- 2) Tanino, K.; Tomata, Y.; Shiina, Y.; Miyashita, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2*, 328.

### 発表者紹介

氏名 平松 孝啓 (ひらまつ たかひろ)  
所属 北海道大学大学院総合化学院  
学年 博士課程2年  
研究室 有機化学第二研究室

