

(北大院理・北里研) 谷野圭持・大貫 圭・麻野耕平・宮下正昭・○桑嶋 功

インゲノールはトウダイグサ科の植物から抽出されるジテルペンであり、その誘導体が発癌性、抗白血病作用、および抗 HIV 活性など広範な生理活性を示すことから広く注目を集めてきた。しかしながら、インゲノールは他に類を見ない高度に歪んだ “inside-outside” 構造を含むため骨格構築でさえ困難であり、その全合成は未だ達成されていない。我々は今回、完全な CD 環部に加えて必要なすべての不斉中心を備えたインゲナン誘導体の合成に成功した。すなわち、まずアセチレンジコバルト錯体側鎖を有するデカリノール誘導体 **1** を市販の 2,2-ジメトキシシクロヘキサノールから 15 工程で合成した。**1** はアルミニウム試薬の存在下、プロパルギルカチオンを経由する分子内付加反応により環化体 **2** を与えた。コバルト錯体部位を元に D 環を構築した後、立体選択的エポキシ化反応を経て合成した **3** をトリメチルアルミニウムで処理したところ、インゲナン骨格への転位反応が進行しケトン **4** が得られた。次いで共役ジエン **5** へと変換した後、過剰量の四酸化オスmiumを作用させて 2 個のオレフィン部位を上から酸化して、目的とするテトラオール **6** を選択的に得た。**6** からインゲノールへの変換について現在検討中である。

