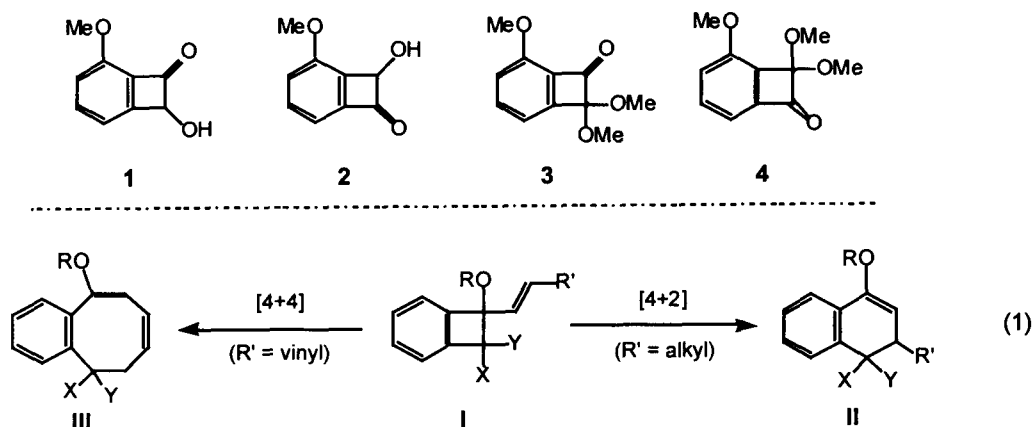


A 2 0 1

ベンザインの[2+2]環付加反応を基盤とする新規合成手法の開発

(東工大院理工、CREST) ○羽村季之・宮本 真・辻 新祐・松本隆司・鈴木啓介

ベンゾシクロブテンはベンゼン環に四員環が融着した興味深いひずみ構造を有し、未知の反応性を秘めている。特に、酸化度の高いベンゾシクロブテン、ベンゾシクロブテンジオンなどは高次の合成手法を開拓する上で有用な合成中間体として期待される。しかし、その一般的な合成法は未だ確立されておらず、その化学は未開拓である。先に当研究室では、 α -アルコキシベンザインとケテンシリルアセタールとが位置選択的に[2+2]環付加反応を起こすことを見出しており、今回、この反応を基盤として、従来は合成が困難であった種々の多官能性ベンゾシクロブテン誘導体(例えば1~4)を選択的に合成する方法を開発した。さらに、これらベンゾシクロブテン類の潜在的反応性を探り、新たな有機合成手法を確立することを目的として種々検討を行った結果、これらの化合物の環拡大反応を利用した多置換ナフトレンII、およびベンゾシクロオクテンIIIの効率的な合成法を開発することができた(式1)。



A 2 0 2

抗ウイルス性抗生物質プラジミン類の全合成研究

(東工大院理工、CREST) ○大森 建・北村 充・加藤裕久・石川勇次・大類麻美・鈴木啓介

プラジミン類は放線菌の一種 *Actinomadura hibisca* より単離されたベンゾ[a]ナフトセンキノン骨格を有する化合物群であり、類縁化合物としてベナノミン類が知られている。これらは多環芳香族を介しアミノ酸と糖鎖とが結合した特徴的構造を有し、抗真菌、抗 HIV 活性など注目すべき生理活性を示す。これらの生理活性の起源は、化合物が特定糖鎖に相互作用することにあるとされている。我々はこの化合物群の構造と生理活性に興味を持ち、全合成研究を開始した。

これらの化合物の合成における重要な問題点の一つは、B環部に存在するジオールの形成である。この問題に対し、我々は、式 1 に示すピアリアルジアルデヒドの分子内ピナコールカップリングが有効であることを見出した。すなわち、ピアリアルジアルデヒド I に対し SmI_2 作用させると、ジアステレオ選択的にトランス体のジオール II のみを収率良く与えることが分った。さらに、絶対配置の制御に関し検討を行ったところ、この反応は立体特異的に進行し、出発物質の軸不斉が新たに生じるジオールの二つの中心不斉へと転写されることが明らかとなった。

この知見を基に種々検討し、実際にプラジミンおよびプラジミン C の初の全合成に成功した。現在、さらに合成の効率化を検討中である。

