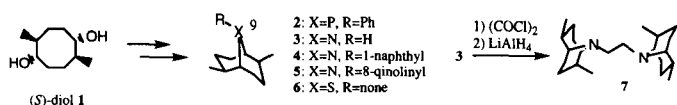


29 【PA】 10-01 9-ヘテロピシクロ[3.3.1]ノナン骨格を有する新規不斉配位子の開発
千葉大薬 ○岡本直樹、原 修、濱田康正

【目的】ピシクロ[3.3.1]ノナン骨格はその剛直な構造のため、強固な不斉空間の構築が期待される。本研究では、ピシクロ[3.3.1]ノナンの9位にヘテロ原子(N, S)を導入したピシクロ化合物を合成し、不斉反応へ応用していくことを目的とする。

【方法・結果】既に当研究室では、9位にリン原子を導入した(-)-9-PBN(2)が不斉アリル置換反応に有効である事を報告している。¹⁾そこで、N, S等のヘテロ原子を組み込んだ場合にも同様に不斉誘起が期待できると考え、C₂対称キラルジオール1から種々のアミン求核剤、および硫黄求核剤を用い、目的とする新規不斉配位子4-6を合成することに成功した。²⁾また、キラルアミン3は、高収率でジアミン7へ誘導した。現在これらの化合物を用いて不斉反応を検討中である。



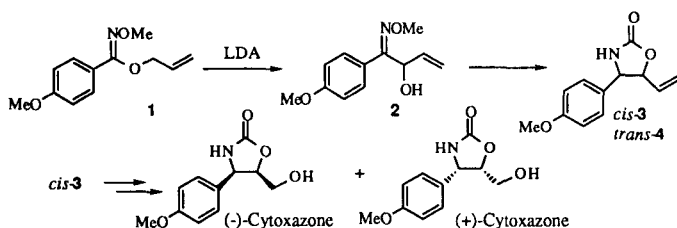
1) Y. Hamada, N. Seto, H. Ohmori, and K. Hatano, *Tetrahedron Lett.*, 1996, 37, 7565.

2) Y. Hamada, N. Okamoto, O. Hara, *Heterocycles*, in press.

29 【PA】 10-02 イミノ 1,2-Wittig 転位反応を鍵反応とする(-)-Cytoxazone およびその立体異性体の合成
宮田興子、○浅井 博、内藤猛幸 (神戸薬大)

【目的】新しい cytokine-modulator である(-)-Cytoxazone およびその立体異性体の新しい簡便な合成法の開発。

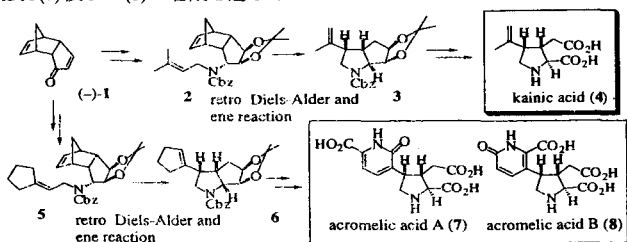
【実験及び結果】ヒドロキシメート1をLDAで処理するとイミノ 1,2-Wittig 転位反応が進行し、2-ヒドロキシオキシムエーテル2が高収率で得られた。次にオキシムエーテル部分の還元、アシル化を行ってオキサソリジノン体 cis-3 および trans-4 へ変換した。最後に cis-3 をオゾン酸化後還元して、(-)-Cytoxazone に導いた。続いてエステル体を経由するラセミ分割を行い、(-)および(+)-Cytoxazone を合成した。trans-4 からも同様の反応経路により Cytoxazone の立体異性体の合成を行った。



29 【PA】 10-03 (-)-3-ketodicyclopentadiene (KDP) を活用する
カイノイドアミノ酸類のエナンチオ制御合成
東北大薬 ○中川 啓、菅原 勉、小笠原 國郎

【目的】キラルな cyclopentadienone として機能させるべくデザインしたキラル合成素子であるキラル KDP (1) の新たな活用法及び機能性を追求することを目的として、代表的なカイノイドアミノ酸類である kainic acid (4) および acromelic acid 類を合成する。

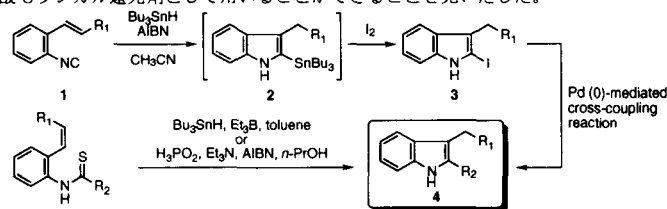
【実験・結果】(-)-KDP (1) の持つ本質的な convex 面選択性を反映させ、ジアステレオ制御下、数工程の変換で endo-カルバメート (2) を得た。これを熱分解反応に付すと、retro Diels-Alder 反応と立体特異的な分子内 ene 反応が同一系内で連続的に進行し、シス置換配置ピロリジン誘導体 (3) となることを見出した。まずこれより kainic acid (4) にした。この方法論に基づいて、endo-カルバメート (5) よりピロリジン誘導体 (6) を得、これを共通の中間体として acromelic acid A (7) 及び B (8) の合成を進めている。



29 【PA】 10-04 ラジカル環化反応を用いた新規 2,3-二置換インドール合成法
○鍋木洋介、山下 徹、Matthew T. Reding、徳山英利、福山 透 (東大薬)

【目的】短工程かつ穏和な条件下で可能な置換インドール合成法の開発を目標として、当研究室で見いだされた2つの新規 2,3-二置換インドール合成法^{1),2)}を更に詳細に検討し、その適用範囲の拡大を図った。

【実験・結果】まず、*o*-アルケニルフェニルイソシアニド 1 のラジカル環化反応によって生じた 2-スタニルインドール中間体 2 のヨウ素処理により、2-ヨードインドール 3 が合成できることを見いだした。さらに、このものに対してパラジウム触媒を用いたクロスカップリング反応を行うことにより、様々な 2,3-二置換インドール 4 が高収率で得られることがわかった³⁾。一方、*o*-アルケニルチオアニリド 5 からのインドール合成においては、スズヒドリの他に次垂リン酸もラジカル還元剤として用いることができていることを見いだした。

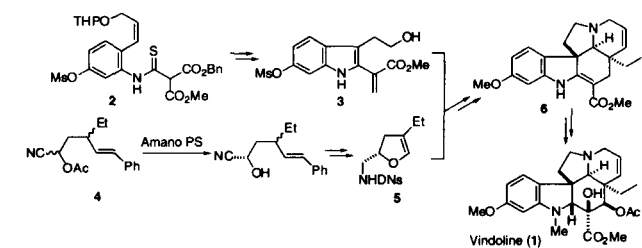


【文献】1) Fukuyama, T. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 3727. 2) Fukuyama, T. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 3791. 3) Fukuyama, T. *et al.*, *Synthesis*, in press.

29 【PA】 10-05 Vindoline の不斉合成
上田稔浩、小林 聡、Eric J. Zylstra、○徳山英利、福山 透 (東大薬)

【目的】チオアミドを用いる新規インドール合成法¹⁾、および酵素を用いたキラルアミンユニットの合成を用いて収束的かつ効率的な vindoline (1) の合成経路の確立を目的として合成研究をおこなった。

【実験・結果】7-メシロキシキノリンよりチオアミド(2)を得た後、ラジカル環化反応によりインドールユニット(3)を合成した。一方、シアンヒドリンアセテート(4)の酵素を用いた光学分割を含む数段階の変換によりキラルアミンユニット(5)を得た。続いて、2つのユニットを結合させ、11-メトキシタベルソニン(6)を合成した²⁾。Vindoline への変換は Kuehne らの方法を改良し効率的に達成することができた。



1) T. Fukuyama *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 3791 (1999). 2) T. Fukuyama *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, 40, 1519 (1999).

29 【PA】 10-06 エフェドラジン A の合成研究
○黒澤 渉、菅 敏幸、福山 透 (東大薬)

【目的】エフェドラジン A (1) は中国の伝承薬である麻黄根の活性成分で、血圧降下作用を有する植物性アルカロイドである。我々はその特異な構造と生理活性に注目し、その合成研究を行った。

【実験・結果】ジヒドロベンゾフラン環は、不斉アルキル化、及び酸による環化反応により構築した。さらにβ-アミノ酸部は不斉アミノヒドロキシレーションによって合成し、2を得た。ポリアミン部3の合成には、当研究室で開発した2-ニトロベンゼンスルホンアミド保護基による2級アミン合成法を用いた。

