

論文内容要旨

報告 番号	甲 創 第 37 号	氏 名	佐藤 亮太
学位論文題目	Calyciphylline F の全合成		
<p>古くから漢方薬として用いられているユズリハ科植物は様々な薬理活性をもつことが知られており、それらの作用因子として多数のユズリハアルカロイド類がこれまでに単離・構造決定されている。これらユズリハアルカロイド類は多様かつ複雑に縮環した複素環骨格をもち、新規合成手法開拓の面から全合成研究の標的化合物として注目を集めている。近年単離された新規ユズリハアルカロイドである Calyciphylline F (1)は、他の天然物に類のないトロパン環に一炭素が架橋した 8-アザトリシクロ[4.2.1.0.4⁸]ノナン骨格を含む複雑なかご型五環性骨格を有しており、著者はこのユニークな天然物の初の全合成を目指し、本研究に着手した。</p> <p>Ns ピロールと 2-シロキシアリルアルコール部位をもつ基質 2 に対して、当研究室で開発したピロールとオキシアリルカチオンとの分子内[4+3]環化付加反応を用いることで、1 の複雑な縮環骨格の基盤となる三環性トロピノン 3 を効率的に合成した (Scheme 1)。続いて二級アミンのアルキル化を含む三工程の変換にてメチルエステル 4 とし、これに対してジアステレオ選択的な環化反応を行うことにより、TMS エーテル 5 を単一の異性体として得た。5 を Julia-Kocienski 反応を含む八工程の変換によりヨードアルカン 6 とし、6 に対してラジカル環化反応を行うことで、かご型五環性骨格 7 の合成に成功した。最後に 7 より誘導した三級キサンテート 8 に対して、Tf_2NH 存在下、橋頭位ラジカル反応を行うことで四級炭素を含む側鎖の導入を行い、1 の初の全合成を達成した。本研究はピロールとオキシアリルカチオンとの分子内[4+3]環化付加反応を利用した天然物全合成の初の成功例である。また、合成終盤で課題となった、三級ラジカルに対する四級炭素構築反応に関して、Microwave 照射を利用した新たな手法を開発したので、併せて報告する。</p> <p style="text-align: center;">Scheme 1. Calyciphylline F (1)の全合成</p>			