

朝鮮五味子由来トリテルペノイド Spiroschincarin B の合成研究：1-オキサスピロ[6.6]トリデカン構造の構築

(京大院農¹・同志社大²) ○鈴木 哲史¹・八木田 凌太郎¹・入江 一浩^{1,2}・塚野 千尋¹
 Synthetic Study on Spiroschincarin B, a Triterpenoid from *Schisandra Chinensis*: Construction of 1-Oxaspiro[6.6]tridecane Structure (¹Graduate School of Agriculture, Kyoto University, ²Doshisha University) ○Tetsushi Suzuki,¹ Ryotaro Yagita,¹ Kazuhiro Irie,^{1,2} Chihiro Tsukano¹

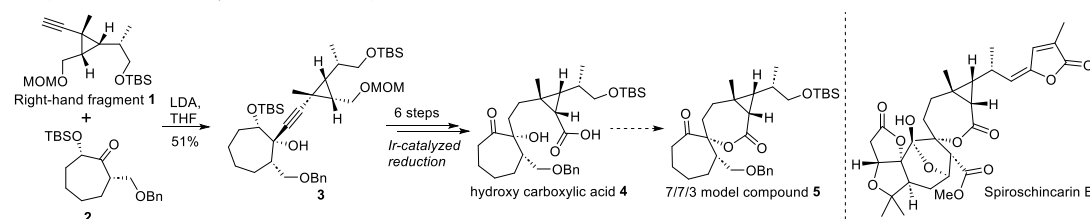
Spiroschincarin B was isolated from *Schisandra incarnata* by Song *et al.*¹⁾ Its structure was determined by HR-ESI-MS, extensive NMR analysis and X-ray crystallography. The structure is characterized by a 5/5/7/7/3-membered ring fused pentacyclic and highly oxygenated skeleton, a spirocyclic lactone and an all-*cis* substituted cyclopropane.

Based on our synthesis of a common structure of schisandranortriterpenoid (SNT) including all-*cis* substituted cyclopropane, we planned a synthesis of a 7/7/3-membered ring spirolactone model compound **5**, which would be difficult to construct toward a total synthesis of spiroshincarin B.²⁾ The synthesis of 7/7/3-membered ring spirolactone **5** was investigated by coupling of **1** and **2** via acetylide, Ir-catalyzed reduction of alkyne **3**, removal of protecting groups, and oxidation of hydroxy groups.

Keywords: convergent synthesis; Triterpenoid; all-*cis* substituted cyclopropane; natural product

マツブサ属の朝鮮五味子 (*Schisandra chinensis*) から単離されたトリテルペノイドは schisandranortriterpenoid (SNT) と呼ばれ、抗 HIV 活性、細胞毒性を含む様々な生物活性が報告されている。また、その複雑な縮環構造からも近年注目を集めている。Spiroschincarin B は 2017 年に Song らにより単離、構造決定がなされた SNT である。¹⁾ その構造は 5/5/7/7/3 員環が縮環した 5 環性骨格で、高度に酸素官能基化されている。さらに、9 位炭素を中心としたスピロラクトン、全ての置換基が同方向を向く all-*cis* 置換シクロプロパン骨格を有する点が特徴である。未だ spiroshincarin 類の全合成は報告されていない。

今回我々は、当研究室で確立された all-*cis* 置換シクロプロパンを含む SNT 類の部分構造の合成法²⁾を基に、spiroshincarin B の収束的合成を目指し、右側 3 員環フラグメント **1** から構築が困難と予想された 7/7/3 員環構造のモデル基質 **4** の合成を検討した。種々検討の結果、**1** のアセチリドと **2** を連結しカップリング体 **3** を得ることに成功した。**3** からイリジウム触媒によるアルキンの還元、保護基の除去および酸化によってヒドロキシカルボン酸 **4** を合成した。現在、7/7/3 員環スピロラクトン **5** の構築を検討しており、これらの検討を合わせて合成の詳細を報告する。



- 1) J. Song, Y. Liu, M. Zhou, H. Cao, X. Peng, X. Zhao, M. Xiang, H. Ruan, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1196.
- 2) R. Yagita, K. Irie, C. Tsukano, *Synlett*, **2024**, *35*, 423.