

立体特異的光化学反応を鍵とするプレウソメリン類の改良合成法

(東京科学大理) ○杉山 旭・安藤吉勇・大森 建

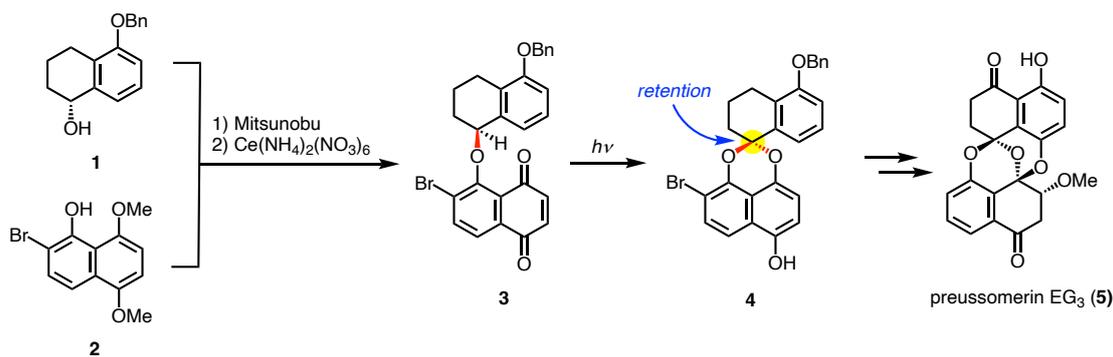
Development of Improved Synthesis of Preussomerins with Stereospecific Photochemical Reaction (*Department of Chemistry, Institute of Science Tokyo*) ○Asahi Sugiyama, Yoshio Ando, Ken Ohmori

Preussomerins constitute a class of dimeric naphthoquinones with a bis-spiroacetal skeleton. Their many congeners differing in oxidation state have been reported and they show various bioactivities such as antibacterial and antitumor properties. Due to their unique structure and bioactivities, a variety of total syntheses studies has been reported. However, stereocontrol of the spiroacetal center was not achieved until our asymmetric total synthesis of preussomerin EGs.¹⁾ In this presentation, we will describe the modified synthetic route.

Keywords : Natural Product Synthesis, Photochemical Reaction, Asymmetric Synthesis, Spiroacetal, Antibiotics

プレウソメリン類はナフトキノンがビススピロアセタール構造を介して二量化した構造を有する化合物群である。その酸化度の違いによって多くのプレウソメリン類縁体が報告されており、抗菌性や抗腫瘍性など様々な生物活性が認められている。その活性と特異な構造から、これまでに複数の全合成研究が報告されているが、不斉合成は達成されていなかった。これに対し、当研究室では、ナフトキノンの立体特異的光化学反応を鍵とするプレウソメリンEG類の不斉全合成を報告した¹⁾。今回我々は、本合成経路の短縮化を目指し、新たな合成経路の開発に取り組んだ。

まず、光学活性なテトラリン**1**とナフトール**2**との光延反応と、それに続く酸化によってナフトキノン**3**を合成した。得られた**3**に光を照射するとスピロアセタール**4**が生成した。この変換(**3**→**4**)において、光化学反応は立体特異的に進行し、スピロアセタール中心の立体制御を行うことができた。その後、種々の変換を経て、プレウソメリンEG₃(**5**)の合成に成功した。



1) Y. Ando, D. Ogawa, K. Ohmori, K. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202213682.