リパーゼを用いたトランスエステル化による光学活性 2,3-ジヒドロゼルンボールの合成

Synthesis of optically active 2,3-dihydrozerumbol using lipase-catalyzed transesterification ○渡部朋子 ¹・柏﨑玄伍 ¹・平本梨花子 ¹・山中理央 ²・中村薫・河合靖 ³・北山隆 ¹

○ Tomoko Watanabe,¹ Gengo Kashiwazaki,¹ Rikako Hiramoto,¹ Rio Yamanaka,² Kaoru Nakamura, Yasushi Kawai,³ Takashi Kitayama,¹

(¹Graduate School of Agriculture, Kindai University, ²Faculty of Pharmaceutical Sciences, Himeji Dokkyo University, ³Nagahama Institute of Bioscience and Technology) ¹近畿大院農・²姫路独協大薬・³長浜バイオ大

Zerumbone, the main component of the essential oil from the ginger (*Zingiber zerumbet* Smith), is useful as a source of the chiral building blocks because it has pro-chiral carbons. We have succeeded in optically resolving various zerumbol derivatives by lipase-catalyzed transesterification, ^{1,2} and found that many of the reactions did not show the stereoselectivities predicted by the empirical Kazlauskas rule.³ In this study, the effect of olefins in the zerumbone skeleton was investigated on the stereoselectivity of transesterification by lipase, and an optically active 2,3-dihydrozerumbol was synthesized (Figure 1).

Keywords: Zerumbone; Lipase; Biocatalyst

ゼルンボンはプロキラル炭素をもつキラルビルティングブロック源として有用である。これまでにリパーゼによる立体選択的トランスエステル化を利用したゼルンボール誘導体の光学分割法を確立し^{1,2}、立体選択性については Kazlauskas の経験則³に従わない結果を示すものが多いことが分かった。本研究ではゼルンボン骨格のオレフィンが反応の立体選択性に与える影響を調べるため、2,3-ジヒドロゼルンボールを合成して基質とし(Figure 1)、リパーゼとして CAL-B を、アセチル化試薬として酢酸イソプロペニルを用いてトランスエステル化について検討した結果、どちらのジアステレオマーも Kazlauskas の経験則とは逆の選択性を示すことが明らかとなった。

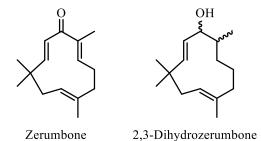


Figure 1. The structures zerumbone and 2,3-dihydrozerumbone

- 1. T. Kitayama et al. Tetrahedron: Asymmetry., 2008, 19, 2367–2373.
- 2. T. Kitayama et al. Tetrahedron: Asymmetry., 2012, 23, 1490–1495.
- 3. W. V. Tumori et al. J. Org. Chem., 1999, 64, 2638–2647.