

トリスグアニジンアルカロイド KB343 の合成研究

(東農工大院工¹) ○大澤 瞳生¹・石塚 颯¹・小田木 陽¹・長澤 和夫¹

Synthetic studies of tris-guanidine alkaloid of KB343

(¹Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology)

○Toma Osawa¹, Hayate Ishizuka¹, Minami Odagi¹, Kazuo Nagasawa¹

KB343 (**1**) is a tris-guanidine alkaloid isolated from a Palauan zoantharian by Sakai and co-workers in 2018.¹⁾ In this study, we carried out a synthesis of a tricyclic guanidine **3** from **2** by oxidative cyclization with 4-chlorodiacyetoxyiodobenzene (4-Cl-PIDA) as hypervalent iodine in 38% yield. Then, *trans*-decaline **5** was synthesized from **3** by regio- and stereoselective dihydroxylation with $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and NaIO_4 followed by hydrogenation in the presence of Raney-Ni.

Keywords : KB343; Guanidine alkaloid; Hypervalent iodine reagent; Spiroguanidine; Oxidative cyclization

【目的】KB343 (**1**, Figure)は、2018年に酒井らによりパラオ産スナギンチャクより単離されたトリスグアニジンアルカロイドである。本研究では、超原子価ヨウ素試薬を用いた酸化環化反応²⁾による *trans*-デカリン型三環性骨格の構築を鍵とした KB343 (**1**) の合成を検討した。

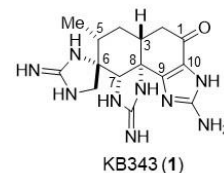
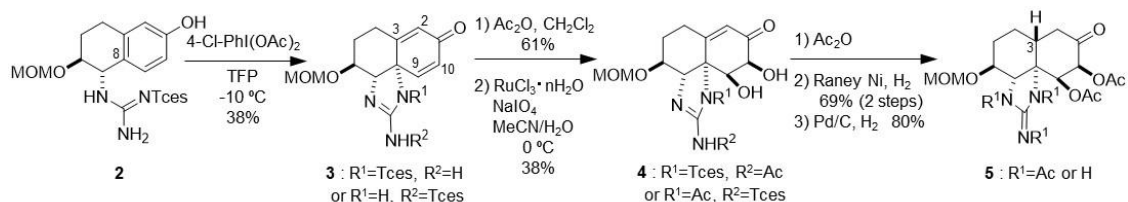


Figure KB343 (**1**) の構造

【実験・結果】6-ヒドロキシ-1-テトラロンからグアニジン **2** を合成し、**2** の酸化環化反応を検討した (Scheme)。**2** に対しテトラフルオロプロパノール (TFP) 中、4-クロロジアセトキシベンゼン (4-Cl-PIDA) を -10°C で作用させたところ、三環性グアニジン **3** が収率 38% で得られることを見出した。次に、**3** よりジェノン部の変換について検討を行った。**3** に対しグアニジンのアセチル化を行い、ついで $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と NaIO_4 を作用させたところ、位置及び立体選択的に反応が進行し、C9,10 位に水酸基が導入された **4** が得られた。続いて **4** の水酸基をアセチル基により保護し、Raney Ni を作用させることで Tces 基を除去した。生じたジアセテートに対し水素添加反応を行うことでジアステレオ選択的に二重結合の還元を行い、*trans*-デカリン骨格を有する **5** を収率 80% で得ることができた。現在、C9,10 位の 2-アミノイミダゾールへの変換を検討している。



Scheme *trans*-デカリン骨格を有する合成中間体 **5** の合成

【参考文献】1) R. Sakai, *et al.*, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3039; 2) K. Nagasawa, *et al.*, *Asian. J. Org. Chem.* **2020**, *9*, 218.