

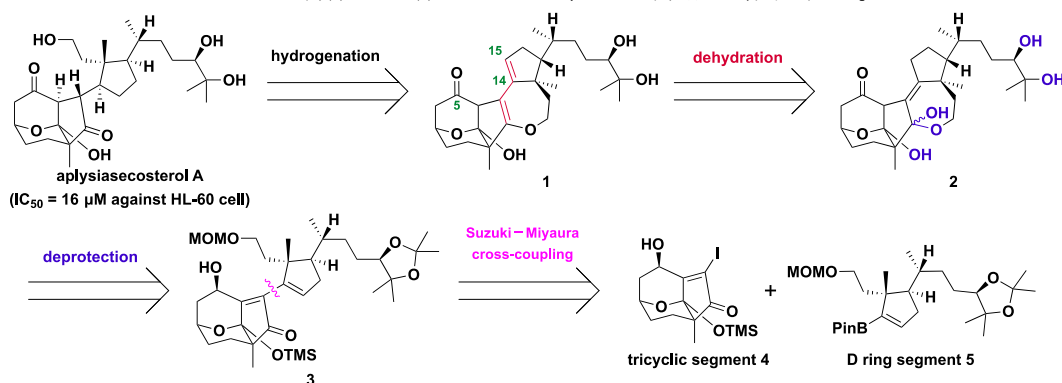
海洋産 9,11-セコステロイド・アプリアセコステロール A の全合成

(筑波大院数理物質¹⁾ ○飯泉英忠¹・細野周¹・田野輝¹・大好孝幸¹・木越英夫¹
 Total synthesis of aplysiasecosterol A, a marine 9,11-secosteroid (¹ *Degree Programs in Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*,) ○Hidetada Iizumi¹, Shu Hosono¹, Hikaru Tano¹, Takayuki Ohyoshi¹, Hideo Kigoshi¹

We isolated aplysiasecosterol A from the sea hare and determined its structure as a marine 9,11-secosteroid.¹⁾ This compound has a unique tricyclic γ -diketone skeleton and a D-ring with four consecutive chiral centers, which make it a challenging synthetic target for synthetic organic chemistry. The retrosynthetic pathway is shown below (Scheme 1). Aplysiasecosterol A would be constructed by stereoselective hydrogenation utilizing the carbonyl group at the C5 position of diol **1** as a directing group. Diol **1** would be synthesized by dehydration of hemiacetal **2**, and hemiacetal **2** would be assembled from deprotection and reduction of diene **3**. Diene **3** would be constructed from tricyclic segment **4** and D ring segment **5** by Suzuki-Miyaura coupling reaction as a key reaction. Herein we report the details of the total synthesis of aplysiasecosterol A.

Keywords : Total synthesis, Aplysiasecosterol A, Suzuki-Miyaura coupling

アプリアセコステロール A は当研究室で単離・構造決定された 9,11-セコステロイドである¹⁾。特異な三環性 γ -ジケトン骨格と 4 連続の不斉中心をもつ D 環部から構築されており、有機合成化学的に挑戦的な合成標的である。下図に逆合成経路を示す。アプリアセコステロール A は C5 位のカルボニル基を利用したジオール **1** の立体選択的な水素化により合成することとした。ジオール **1** はヘミアセタール **2** の脱水によって構築し、ヘミアセタール **2** はジエン **3** の還元と保護基の除去により調製することとした。また、ジエン **3** は三環性セグメント **4** と D 環セグメント **5** の鈴木-宮浦カップリング反応により構築することとした。今回、この合成計画に沿ってアプリアセコステロール A の全合成を達成したため、その詳細を報告する。



1) Kawamura, A.; Kita, M.; Kigoshi, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 7073–7076