

1'-アリアルチオ糖の陽極酸化による β 選択的ヌクレオシド合成

(農工大院農) ○赤羽晋之介・北野克和・岡田洋平

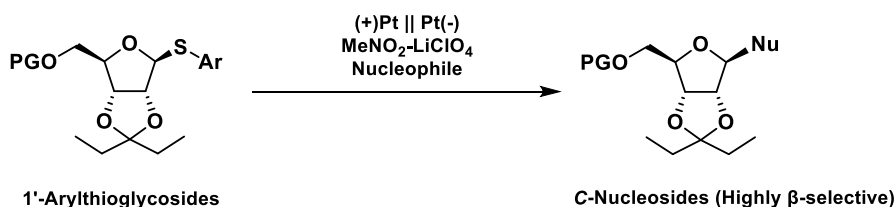
Stereoselective Synthesis of Nucleosides Via Anodic Oxidation of 1'-Arylthioglycosides
(Graduate School of Agriculture, Tokyo University of Agriculture and Technology)

○Shinnosuke Akahane, Yoshikazu Kitano, Yohei Okada

Nucleoside analogues are promising therapeutic candidates that may have antitumor and antiviral activities and therefore, their stereoselective synthetic methods have been studied extensively. Previously we reported that C-azanucleosides were able to be synthesized from the corresponding prolinol derivatives by using electrochemical methods, where anodically generated iminium ions were the key intermediates. Although the stereoselectivity was moderate in the initial report, it was later significantly improved by changing the protective groups. While such iminium ions have been proven to be key intermediates in many electrochemical syntheses, the use of oxocarbenium ions seem to be challenging. In this study, we have demonstrated that the stereoselective C-nucleosides synthesis is possible by the anodic oxidation of 1'-aryl thioglycosides.

Keywords: Anodic Oxidation; Nucleoside Analogue; 1'-Arylthioglycosides; Stereoselective; Oxocarbenium Ion

ヌクレオシドアナログは抗腫瘍活性や抗ウイルス活性を有する化合物の候補であり、様々なアナログが合成されている。我々はこれまでに、対応するプロリノール誘導体の陽極酸化によって生じるイミニウムイオンを中間体として用いる、C-アザヌクレオシドの電解合成を報告している¹⁾。また、最近になって、プロリノール誘導体の保護基を変更することで、反応の立体選択性を大幅に高めることに成功している²⁾。このようなイミニウムイオンは多くの電解合成における有用な反応中間体となることが知られているものの、オキソカルベニウムイオンの利用例は限られている。本研究では、1'-アリアルチオ糖の陽極酸化によって生じるオキソカルベニウムを反応中間体として、立体選択的に C-ヌクレオシドを電解合成することに成功した。



(1) Okamoto, K.; Tsutsui, M.; Morizumi, H.; Kitano, Y.; Chiba, K. *Eur. J. Chem.* **2021**, *17*, 2479-2484.

(2) Morizumi, H.; Okamoto, K.; Akahane, S.; Takemae, H.; Oba, M.; Okada, Y.; Kitano, Y.; Mizutani, T.; Chiba, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202201046.