

糖の立体配座制御を利用したエラジタンニンの合成研究

(関西学院大理¹・東農大生命²) ○松本 慎太郎¹・若森 晋之介²・村上 慧¹
 Synthetic Study on Ellagitannins Using Stereocontrol of Sugar Conformations (¹*School of Science, Kwansei Gakuin University*, ²*Faculty of Life Sciences, Tokyo University of Agriculture*) ○Shintaro Matsumoto,¹ Shinnosuke Wakamori,² Kei Murakami¹

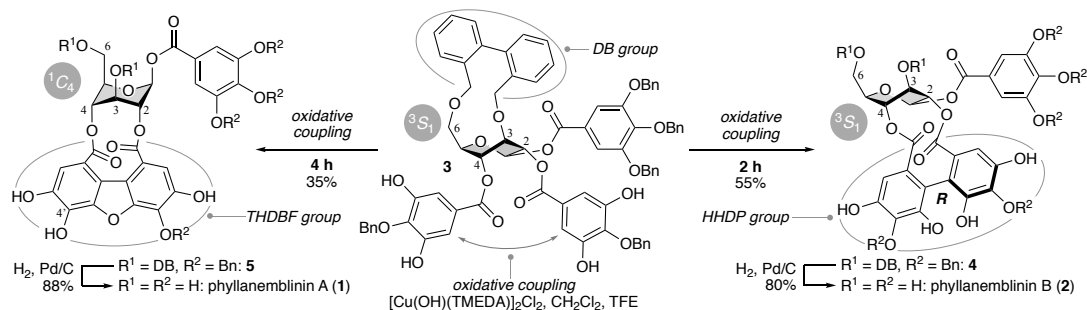
Phyllanemblinin A (**1**), a natural ellagitannin, contains a tetrahydroxydibenzofuranoyl (THDBF) group bridging between O-2 and O-4 of the D-glucose.¹ Phyllanemblinin B (**2**) is reported as the analogue also possesses an (*R*)-hexahydroxydiphenoyl (HHDP) group instead of the THDBF group.¹ For a unique feature of **1** and **2**, the functional groups differently deform their glucopyranose rings as ¹C₄ and ³S₁ conformations, respectively.

In this study, we applied the stereocontrol method of the sugar conformations, resulting in the total syntheses of **1** and **2**. The introduction of the dibenzyl (DB) group bridging between O-3 and O-6 of **3** led the glucopyranose ring to ³S₁ conformation. The oxidative coupling² of **3** for 2 hours constructed the (*R*)-HHDP group to afford **4**. In contrast, extending the reaction time of the oxidative coupling provided **5** with the THDBF group formed unexpectedly. Hydrogenolysis of the DB and Bn groups of **4** and **5** synthesized **2** and **1**, respectively.

Keywords : natural product synthesis; polyphenols; ellagitannins; sugars; conformation

エラジタンニンである phyllanemblinin A (**1**)は、グルコースの 2,4 位酸素間にテトラヒドロキシジベンゾフラノイル (THDBF) 基を有している¹。その類縁体である phyllanemblinin B (**2**)は、THDBF 基の代わりに軸不斉が *R* のヘキサヒドロキシジフェノイル (HHDP) 基を持つ¹。官能基の種類によって、糖の立体配座が異なることが **1** と **2** の特徴であり、それぞれ ¹C₄ と ³S₁ 配座である。

本研究では、架橋基を用いて糖の立体配座を制御し **1** と **2** の全合成を達成した。グルコースの 3,6 位酸素への架橋基 (ジベンジル (DB) 基) の導入によって、**3** の糖の立体配座を ³S₁ 配座に制御した。続いて、酸化的カップリング²を検討した。2 時間反応させると、(*R*)-HHDP 基が形成され **4** が得られた。その一方で、反応時間を 4 時間に延長すると、予想に反して THDBF 基を有する **5** を与えた。得られた **4** と **5** の架橋基と Bn 基を加水素分解によって除去し、**2** と **1** の全合成を達成した。



1) I. Kouno, Y. J. Zhang, T. Abe, T. Tanaka, C. R. Yang, *J. Nat. Prod.* **2001**, *64*, 1527.

2) S. Matsumoto, S. Wakamori, K. Nishii, T. Tanaka, H. Yamada, *Synlett* **2020**, *31*, 1389.