

海洋軟体動物アメフラシ由来新規ブロモジテルペン類の単離と合成

(筑波大院数理物質¹⁾ ○趙 毅文¹、大好 孝幸¹、木越 英夫¹

Isolation and synthesis of new bromoditerpenes from sea hare *Aplysia kurodai*

(¹Grad. Sch. of Pure and Appl. Sci., Univ. of Tsukuba) ○Yiwen Zhao¹, Takayuki Ohyoshi¹, Hideo Kigoshi¹

We isolated two new bromoditerpenes from the sea hare *Aplysia kurodai* on the coast of Mie Prefecture. Although their structures including their relative stereochemistry have been determined by spectral analysis, their absolute configurations could not be elucidated. Therefore, we established a synthetic method of two bromoditerpenes using bromocyclization of a polyene as a key step. Then both of the enantiomers were synthesized by optical resolution of the intermediate. As a result, the absolute configurations of natural products have been determined by comparing optical rotations with natural ones respectively.

Keywords : *Aplysia kurodai*; bromoditerpene

三重県海岸で採集した海洋軟体動物アメフラシ (*Aplysia kurodai*) から、新しい二種のブロモジテルペン類 **1** と **2** を単離した (Figure 1)。各種スペクトルの解析から相対立体化学を含めた構造を決定したが、その絶対立体配置については確定できなかった。

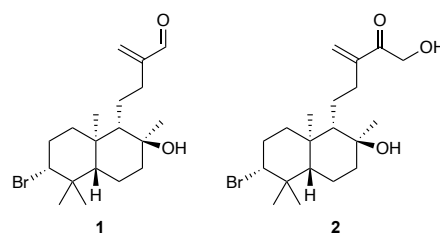
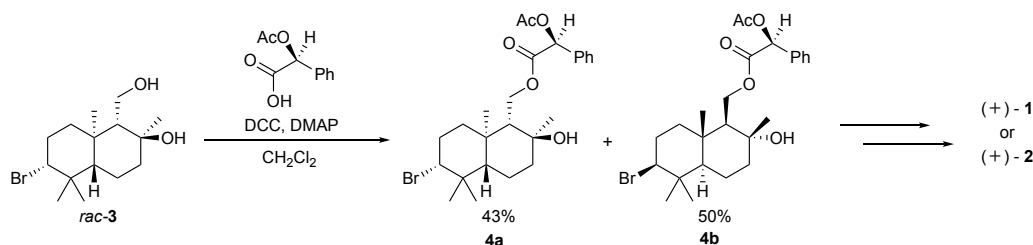


Figure 1. structure of new bromoditerpenes from *Aplysia kurodai*

そこで、我々は、この二種のブロモジテルペン類の合成研究に着手し、両エナンチオマーの合成による天然物の絶対立体化学の確認を行うこととした。

合成中間体 **3** に対し、(*S*)-*O*-アセチルマンデル酸との縮合を経由するジアステレオマー法による光学分割を行った¹⁾。生じた二種類のジアステレオマーをカラムクロマトグラフィーを用いて分離精製し、**4a** と **4b** をそれぞれ得た。そこから天然物の両エナンチオマーをそれぞれ合成し、絶対立体化学を確定した (Scheme 1)。



Scheme 1. optical resolution and total synthesis of new bromoditerpenes

1) Boger, D. L.; Coleman, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4796.