## 二枚貝の足糸形成を阻害するドラスタン型ジテルペン

## の不斉全合成研究

(阪市大院理) ○鶴田 智暉・西川 慶祐・森本 善樹

Studies on Asymmetric Total Synthesis of the Dolastane-type Diterpene Possessing Inhibition Activity Against Byssal Threads of the Mussel (*Graduate School of Science, Osaka City University*) OTomoki Tsuruta, Keisuke Nishikawa, and Yoshiki Morimoto

The dolastane-type diterpene isolated from the Brazilian brown alga *Canistrocarpus cervicornis* in 2009 by Pereira et al. exhibits the potent antifouling activity against the mussel *Perna perna*.<sup>1)</sup> Its bioactivity could be expected to be applied to the development of environmentally friendly alternative antifoulings. Since it was difficult to construct the *trans*-fused bicyclic skeleton of the natural product in the previous synthetic route,<sup>2)</sup> we decided to revise the synthetic plan of the natural product. In the revised synthetic route, the cyclic precursor was synthesized from the known aldehyde through a reductive Knoevenagel condensation and an asymmetric desymmetrization. We successfully constructed the *trans*-fused 6,7-ring system moiety of the natural product through an intramolecular reductive nucleophilic addition of a terminal alkyne to a lactone moiety using titanium tetraisopropoxide for the seven-membered ring formation.

Keywords: Total Synthesis; Diterpenoid; Antifouling Activity; Natural Product; Intramolecular Reductive Nucleophilic Addition

2009年にPereiraらによってブラジル産の褐藻から単離されたドラスタン型ジテルペンは、イガイ科の二枚貝の足糸形成を阻害することが報告され<sup>1)</sup>、環境低負荷型の船底防汚剤としての応用が期待できる。過去に報告した合成経路<sup>2)</sup>では天然物がもつトランス縮環した二環性骨格の構築が困難であったため合成経路を変更した。新経路では、既知のアルデヒドから還元的Knoevenagel縮合や不斉非対称化を経てキラルなアルコールへと変換し、続く八工程で環化前駆体へ誘導した。そして、オルトチタン酸テトライソプロピルを用いる末端アルキンのラクトンへの分子内還元的求核付加による七員環の構築を経て、天然物がもつトランス縮環した二環性骨格を合成した。

1) R. Pereira et al. J. Appl. Phycol. 2009, 21, 341. 2) 日本化学会第101春季年会、A22-1pm-13。