

[3+2]環化反応を用いた Xylapyrroside 類縁体の合成研究

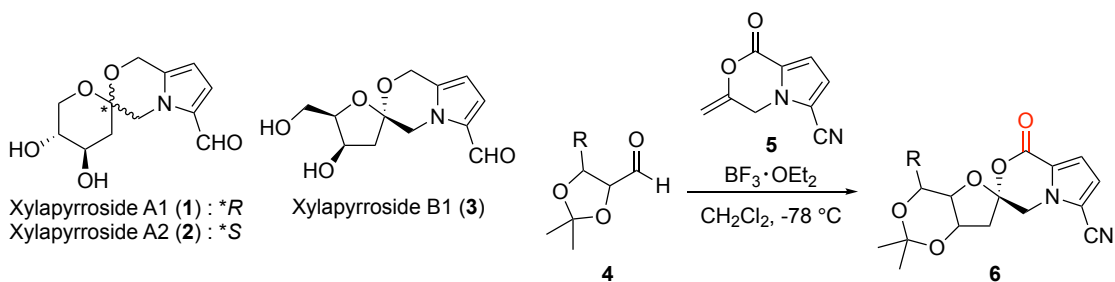
(青山学院大理工¹) ○内山 愛海¹・太田 光¹・佐々木 郁雄¹・杉村 秀幸¹

Synthetic study of xylapyrroside analogs using [3+2] annulation reaction (*College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University*) ○Ami Uchiyama,¹ Hikari Ota,¹ Ikuo Sasaki,¹ Hideyuki Sugimura¹

Xylapyrrosides are spiroketal alkaloids composed of a ketohexoside ring and a pyrrole morpholine ring, which have a tricyclic scaffold containing three stereocenters. They are also expected as therapeutic agents for cardiovascular diseases. Since the synthesis of these compounds with spiroketal framework has been reported, most of them were obtained as a mixture of stereoisomers. Therefore, the development of an efficient and stereoselective method for the construct of the spiroketal framework is desired. We have found stereoselective synthesis of spiroketal framework by the [3+2] annulation reaction of *aldehydo*-aldoses with *exo*-methylene lactone derivative in the presence of $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ complex. In this study, we examined synthesis of xylapyrroside analogs, which have a pyrrole morpholine-2-one skelton, using *aldehydo*-aldoses derived from D-glyceraldehyde and D-arabinose with the *exo*-methylene lactone prepared from commercially available methyl pyrrole-2-carboxylate.

Keywords : [3+2] annulation reaction, *aldehydo*-aldose, Xylapyrroside, spiroketal

Xylapyrroside 類(**1-3**)¹⁾は、ケトヘキソシド環とピロールモルホリン環から成るスピロケタールアルカロイドであり、3つの不斉中心を含む三環性の骨格を有する。また、これらは心疾患の治療薬への応用が期待されている。スピロケタール骨格を持つ化合物の合成は報告されているが、いずれも立体異性体の混合物として得られており、より効率的かつ立体選択的な合成法の開発が望まれている。当研究室では、アルデヒド糖とエキソメチレンラクトン誘導体を用いた、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 存在下での[3+2]環化反応により、立体選択的なスピロケタール骨格の構築法を見出している。今回、私たちは、D-グリセルアルデヒドおよび D-アラビノースから誘導したアルデヒド糖(**4**)と市販のピロール-2-カルボン酸メチルから調製したエキソメチレンラクトン(**5**)を用いて、ピロールモルホリン-2-オン骨格を持つ Xylapyrroside 類縁体の合成を検討した。



1. M. Li, J. Xiong, Y. Huang, L-J. Wang, Y. Tang, G. X. Yang, X-H. Liu, B-G. Wei, Hui. Fan, Y. Zhao, W-Z. Zhai, J-F. Hu, *Tetrahedron*. **2015**, 71, 5285-5295