

Tagetitoxin の全合成研究

(京大院工) ○石村 百絵・島田 莉子・大澤 歩・中尾 佳亮

Synthetic Studies on Tagetitoxin (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*)

○Momoe Ishimura, Riko Shimada, Ayumi Osawa, Yoshiaki Nakao

Tagetitoxin was isolated as a bacterial toxin and has attracted attention as novel antibiotics. Its total synthesis is, however, limited to a single example owing to the complex structure including the cyclopentane ring bearing five-continuous stereocenters. In this study, we have succeeded in synthesizing a fully functionalized cyclopentane intermediate through the construction of a nitrogen-containing tetra-substituted carbon by utilizing an epoxide-opening reaction and desymmetrization of a *meso*-allylbisacetate by the Tsuji–Trost type C–S bond formation as key steps.

Keywords : total synthesis; Tagetitoxin; nitrogen-containing tetra-substituted carbon; Tsuji–Trost reaction; desymmetrization

細菌性毒素として単離された Tagetitoxin (**1**)は、RNA ポリメラーゼ阻害活性を示し、新たな抗菌薬としての利用が期待されている。しかしながら、官能基が密集した複雑な分子構造のために、これまでの全合成は合成終盤に光学分割を行う一例に限られている。我々は、非対称化によるエナンチオ選択的な不斉全合成を指向して、5員環部分の立体選択的な構築に成功したので報告する。

はじめに、市販原料から2工程で合成したエポキシカーバメート **3** に対し、アセトニトリル中室温でリン酸カリウムを作用させたところ、エポキシドの開環を伴う環化反応が進行し、含窒素四置換炭素を有するヒドロキシケトン **4** が収率 75%で得られた。さらに、4工程を経て **4** から得られたメソ体のアリルビスアセテート **5** を、パラジウム触媒存在下、チオ酢酸カリウムと反応させたところ、位置選択的かつ立体特異的に辻–トロスト型共役置換反応が進行し、ラセミ体のアリルチオアセテート **6** が得られた。**6** の二重結合をジヒドロキシ化させたところ、**1** の5員環上の不斉中心を全て備えた多置換シクロペンタン中間体 **7** の合成に成功した。

