フェナンスリジンアルカロイド (S)-(+)-asiaticumine と そのエナンチオマーの不斉全合成研究

西山卓志、髙岩秀也、小峠里佳、谷 聡美、吉永里香子、濱田恵里菜、 遠藤麻衣、杉野由佳、波多江典之*、日比野俐、町支臣成

Tetrahedron Lett., 60, 151278-151281 (2019).

First asymmetric enantioselective total synthesis of phenanthridine alkaloid, (S)-(+)-asiaticumine and its enantiomer

Takashi Nishiyama, Shuuya Takaiwa, Rika Kotouge, Satomi Tani, Rikako Yoshinaga, Erina Hamada, Mai Endo, Yuka Sugino, Noriyuki Hatae, Satoshi Hibino, Tominari Choshi

ABSTRACT: In this study, the first asymmetric enantioselective total syntheses of (+)-asiaticumine A (2) and its enantiomer were accomplished through a seven-step sequence using the bond formation between the C4a and N5 positions of the phenanthridine framework based on the microwave-assisted electrocyclization of cyclohexenylbenzaldoxime methyl ether as an aza 6π -hexatriene system followed by the Sharpless asymmetric dihydroxylation as the key step. In addition, the absolute configuration of natural (+)-2 was determined to be S by Mosher's method.

抄録 1- アザヘキサトリエン系となる cyclohexenylbenzaldoxime methyl ether を鍵前駆体として設定し、これに対してマイクロ波照射下熱環化反応によるフェナンスリジン骨格合成を行い、次いで Sharpless 不斉ジヒドロキシル化反応をもう一つの鍵反応として利用しフェナンスリジンアルカロイド (S)-(+)-asiaticumine とそのエナンチオマーの最初の不斉全合成を達成した。更に、その不斉炭素の絶対配置を S 配置であると決定した内容である。

* 横浜薬科大学薬学部

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Yokohama University of Pharmacy