



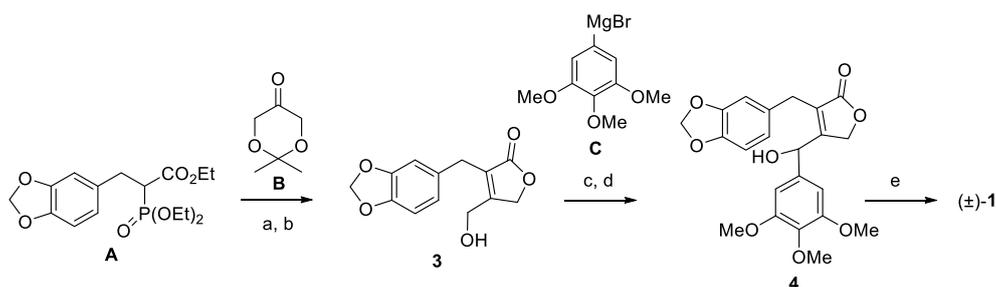
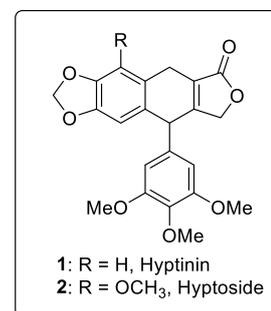
Hyptinin の全合成および構造訂正 Total synthesis of the Claimed Structure of (±)-Hyptinin and Structural Revision of Natural Hyptinin

前田和人、鬼東聡明、濱田季之、岡村浩昭（鹿児島大院理工）

Hyptinin (**1**)は、1994年にシソ科植物 *Hyptis verticillata* から単離・構造決定されたジヒドロナフトレンリグナンである¹。同植物より当研究室で単離された Hyptoside (**2**)²と合わせて、これらの化合物は成人 T 細胞白血病(ATL)患者由来の S1T 細胞に対して非常に強い細胞傷害性を有する³。

今回我々は、標的化合物 **1** の初の全合成を 3 つの Fragment の収束的な合成によって達成した。また、その分光学的研究から天然物の構造修正に至ったので報告する⁴。

全合成は Fragment A, B および C を順次連結して行い、全 10 工程、全収率 1.5% で目的物を得た。



a) B, NaH, THF, 0 °C - 60 °C, 36 h. b) PPTS, MeOH, 60 °C, 48 h, 13% (for two steps). c) PDC, MS 4Å, CH₂Cl₂, rt, 6 h, 86%. d) C, THF, 0 °C, 4 h, 66%. e) BF₃·OEt₂, CH₂Cl₂, 0 °C, 2 h, 52%.

構造の最終確認のため天然物と合成物の NMR スペクトルの比較を行ったが一致しなかった。化学シフトの差から、カルボニル基の位置が異なる構造異性体である β -apopicropodophyllin (**5**)であると推測された。実際に、**5** を半合成し、NMR スペクトルが一致したことから、報告された **1** の構造は誤りであり、**5** を誤帰属したものと結論付けた。

本発表では、**1** の全合成と構造訂正の詳細に加え、**1** の合成法の改良、**2** の初の全合成と構造訂正についても述べる。

<参考文献>

- 1) Kuhnt, M.; Rimpler, H.; Heinrich M. *Phytochemistry*. **1994**, *36*, 485—489.
- 2) Hamada, T.; White, Y.; Nakashima, M.; Oiso, Y.; Fujita, J. M.; Okamura, H.; Iwagawa, T.; Arima, N. *Molecules* **2012**, *17*, 9931—9938.
- 3) White, Y.; Hamada, T.; Yoshimitsu, M.; Nakashima, M.; Hachiman, M.; Kozako, T.; Matsushita, K.; Uozumi, K.; Suzuki, S.; Kofune, H.; Furukawa, T.; Arima, N. *Anticancer Res.* **2011**, *31*, 4251—4257.
- 4) Maeda, K.; Onitsuka, S.; Hamada, T.; Okamura, H. *J. Nat. Prod.* accepted.

発表者紹介

氏名 前田和人（まえだ かずと）
所属 鹿児島大学大学院理工学研究科
総合理工学専攻
学年 D2
研究室 有機化学研究室

