

報告番号

※ 甲 第 1586号

主論文の要旨

題名

C-ヌクレオシドの一般合成法

氏名 佐藤恒夫

主論文の要旨

報告番号	※甲第	号	氏名
			佐藤恒夫
<p>ヌクレオシドのうち糖部分と含チッ素複素環が炭素-炭素結合で結ばれているもの(β-グリコシル化合物)を、通常のヌクレオシドすなわちN-グリコシル化合物と區別するためにβ-ヌクレオシドという。β-ヌクレオシドはその特異な構造から明らかたように、化学的加水分解あるいは酵素による分解を受け難く、したがって興味ある生理活性を示すものが多い。このことが駆動力となり、天然物の代りならずその類縁体の合成が盛んに行なわれてきた。</p> <p>合成方法は一般に下記の三つに大別される。(1)天然から容易に得られるβ-ヌクレオシド類を化学的に変換して目的物を得る方法。(2)糖誘導体、とくにD-リボースの1位に含チッ素複素環を導入する方法。(3)糖誘導体を用いたもので、下く人工的に合成する方法。このうちどの方法がよいかは目的物によって異なり、それぞれ長短があるといえる。(1)は一見有利に見えるが、この種の天然物は一般に微量成分であり、出発物質の供給が必ずかししいし、また合成化学的にも柔軟性が乏しい。つまり合成可能な化合物に限られまた構造修飾等においても種々の束縛を受くることが多し。(3)の方法はま、下く逆であり、原理的に自由度が最も大きい。また合成の収率を之よければ目的物の大量合成も簡単はずである。しかし具体的な手法を手にしないう限り、ただ漠然として、効率的合成の確立は約束されたい。(2)は兩者の中間といえる。従来の(3)の合成方法のほとんどは、環状ジエンとオレフィンとのDiels-</p>			

Alder 反応を利用してゐる。有効な環化付加反応が天然および人工 α -ヌクレオシドの立体選択的合成の鍵に成つてゐる。ジブロモケトンと鉄カルボニルを反応させると活性 C_3 ユニット, オキシアリル体が発生する。このオキシアリル体は種々の不飽和化合物に捕捉され、環状化合物を与える。オレフィン $2 \times 3 + 2 \rightarrow 5$ および1,3-ジエン類 $2 \times 4 \rightarrow 7$ 型のケトン合成法は利用価値が高い。筆者はこのまったく新しい環化付加反応を α -ヌクレオシドの合成に適用しようと計画した。その結果、筆者は天然および人工 α -ヌクレオシドをも合成する α -ヌクレオシドの立体選択的の一般合成法を確立することに成功した。

まず最初にアセトンとフランを出発物質に用ゐる天然 α -ヌクレオシドおよび人工 α -ヌクレオシドの立体選択的合成法を開発した。つぎにこの合成法の一般性を、種々の分枝糖を有するポリミジン α -ヌクレオシドを合成することにより実証した。最後に上述した合成法の重要中間体を出発物質に用ゐる不毛 α -ヌクレオシドの一般合成法を開発した。

本研究により、非糖類を出発物質に用ゐる α -ヌクレオシドのまったく新しい立体選択的合成法が確立された。