

[Chem. Pharm. Bull., 32, 3959 (1984)]

Synthetic Studies on Isoprenoidquinones. II. Syntheses of Ubiquinone-10, Phylloquinone, and Menaquinone-4 by a Chain-Extending Method Utilizing Terminally Functionalized Isoprenoidhydroquinones

YUKIO MASAKI, KINJI HASHIMOTO, KENJI KAJI

イソプレノイドキノン類の合成研究 II. 末端位修飾されたイソプレノイドヒドロキノン類を利用した側鎖伸長法によるユビキノン-10, フィロキノン, 及びメナキノン-4の合成

正木幸雄, 橋本謹治, 鍛冶健司

直前報において著者等は側鎖に prenyl 基及び geranyl 基を持つ 1,4-hydroquinone 及び 1,4-naphthoquinone 類の末端位官能基化を報告した。本報ではそこで得られた末端位 trans-allyl alcohol 類 (2) を利用し, 側鎖伸長法により生理活性 polyisoprenoidquinone 類 Ubiquinone-10 (1a), Phylloquinone (1b) 及び Menaquinone-4 (1c) の合成を報告する。(2) をブロム化し, 次いで各種の頭部末端位に p-tosyl 基もしくは 2-pyridylsulfenyl 基を持つ鎖状テルペノイド類 (4, 5, 6) との塩基によるカップリングを行ない炭素側鎖を伸長した。引き続き還元的脱硫条件を種々検討し hydroquinone 部の保護基の違いによる芳香環への影響, 脱硫時の二重結合の移動の有無など興味ある知見を得た。

[Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 3466 (1984)]

Synthetic Studies on the Ochtodane Type Terpens I. Stereoselective Construction of the Ochtodane Skeleton from Myrcene

YUKIO MASAKI, KINJI HASHIMOTO, KAZUHIKO SAKUMA,
KENJI KAJI

オクトダン型テルペンの合成研究 I. ミルセンよりオクトダン骨格の立体選択的形成

正木幸雄, 橋本謹治, 佐久間和彦, 鍛冶健司

Ochtodane 骨格と総称される 1,1-dimethyl-3-ethylcyclohexane 炭素骨格 (1) がミルセン (5) より立体選択的閉環反応を経由して合成された。ミルセンに PhSCl を作用させて得られる付加体 (7), (7) より得られる β -tert-alkoxysulfide (8), もしくは myrcene 6,7-epoxide (10) に SnCl₄, TiCl₄ 又は CF₃CO₂H を CH₂Cl₂ 中作用させると, 閉環反応が起り 2-Ochtodene 類 (11) が得られた。これら ochtodene 類はその NMR 解析, 及びそれらより構造既知の天然物標品への誘導により, 2位の二重結合は立体選択的に形成され, trans 体が主成分である事が判り, 閉環反応温度が低い程 trans 成分が多くなる事が判った。-78°では85~94% trans であった。得られた6位に硫黄官能基もしくは酸素官能基を持った 2-ochtodene 類 (11) よりワタミゾウムシの pheromone 中の一成分 2-ochtodene-1-al (4) 及び紅藻類より単離された (±)-(22)-2,4-ochtodadiene-1,6-diol (26) を合成した。