

ジャガイモシスト線虫孵化促進物質の化学合成

Synthesis of a hatching stimulating agent of potato cyst nematode

名古屋大学 西川俊夫

ジャガイモシスト線虫は、ジャガイモの根に寄生する害虫で、世界的な規模で大きな被害を与えているが、その効果的な防除法がない。この線虫の卵は、シストと呼ばれる極めて丈夫な殻に包まれ越冬し、ジャガイモの根から分泌される孵化促進物質ソラノエクレピンAによって孵化する。そこで、この現象を利用して、宿主であるジャガイモがない時期にこの孵化促進物質を使ってシスト線虫を孵化させ、駆除する方法に大きな期待が寄せられている。しかし、ソラノエクレピンAが天然からはごく微量しか得られない事（約 1000 株のジャガイモ水耕栽培液から 245 μ g）、孵化促進活性発現の分子機構がまったく明らかになっていない事から、その化学合成による供給が期待されている。本研究は、ソラノエクレピンAとその関連化合物の完全化学合成による供給を目指したものである。

ソラノエクレピンAは、3員環から7員環まですべての員数の炭素環を含む7つの環構造をもつ他に例のない特異な有機化合物であり、有機合成化学における挑戦的な合成標的分子の一つである。特に炭素4員環を含むDEF環部分は、複雑な環構造と極めて大きな歪みをもっているため、この部分の合成法の開発はソラノエクレピンAの化学合成における最も困難な課題である。本研究では、ソラノエクレピンAとその類縁体を効率的に合成するために、この化合物を左右2つのセグメントに分割して合成し、それを中央部分のC環で連結するという収束的な合成ルートを開発する計画である。両セグメントの合成には、どちらもラジカル環化反応を利用することで、短工程ルートの実現を目指した。

AB環部を含む左側セグメントの炭素6員環は、D-パントラクトンを出発原料にして調製したアセチレンと不飽和エステルを含む中間体を、分子内ラジカル反応によって環化させ合成することを計画した。実際にトリブチルスズヒドライドを使うことによって収率よく環化反応が進行し、得られた6員環生成物は分子内ヨードエーテル化によってAB環部のオキサビシクロ骨格をもった中間体へ変換された。さらに、アセチレンを導入し、Grubbs触媒による分子内エンインメタセシスによって7員環（C環）を構築した。以上によってABC環を含む左側セグメントの効率的合成が実現した。一方、DEF環部分を含む右側セグメントに含まれる炭素4員環もラジカル環化反応でその合成に成功した。すなわちHajos-Parrishケトンを出発原料として、アルデヒドと不飽和ケトンを含む中間体を調製し、ヨウ化サマリウム(II)を使ったラジカル環化反応で大きな歪みをもった4員環を構築した。

両セグメントの連結には至っていないが、ラジカル反応がソラノエクレピンの複雑な環構造を簡便に合成する強力な手法であることを示すことができた。孵化促進活性発現の分子機構解明、駆除法の開発に大いに役立つ事が期待される。