

Title	ステロイド7, 8-エポキシドの開環反応
Sub Title	
Author	丸山, 早苗(Maruyama, Sanae) 山口, 早苗(Yamaguchi, Sanae) 古屋, 美津子(Furuya, Mitsuko) 森崎, 益雄(Morisaki, Masuo)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1987
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.32 (1987. ) ,p.134- 134
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	学会講演要旨
Genre	Technical Report
URL	<a href="https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000032-0148">https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000032-0148</a>

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

〔方法・結果〕 ラノステロール **1** の接触還元, アセチル化, クロム酸酸化, Zn/AcOH 還元で得たジケトン **2** を水解, THP エーテル化, ジメチルアミノピリジン存在下 Ac<sub>2</sub>O でアセチル化して **3** とした。 **3** を Na/HMPA/t-BuOH で脱アセトキシ化後酸処理してラノスタノール **4** を得た。 **4** を PCl<sub>5</sub> による Wagner-Meerwein 転位後, オゾン分解, アルカリ処理して A-nor 体 **5** を得, ついで CF<sub>3</sub>COOOH による Baeyer-Villiger 酸化および Jones 酸化によりエノールラクトン **6** を生成。 **6** の CH<sub>3</sub>MgI との反応で **7** を経由して, アルカリ処理によりエノン **8** とする。 **8** をエノールアセテートとし NaBH<sub>4</sub> 還元することにより 14 α-メチルコレステロール **9** を合成した。 **1** より 18 行程, 通算収率 1-2%。

### ステロイド 7,8-エポキシドの開環反応

丸山早苗, 山口早苗, 古屋美津子, 森崎益雄

〔日本薬学会 第 107 年会 (1987年 4 月, 京都) で発表〕

〔目的〕 エポキシドの開環反応は一般に trans-diaxial 生成物を与えるが, ステロイド 7,8-エポキシドの場合はこの開環体は 8 β-axial 体となり 10- および 13-Me と 1,3-diaxial 相互作用することになる。従って通常とは異なる反応が起る可能性がある。そこで 7 α,8 α-エポキシド **1** および 7 β,8 β-エポキシド **2** の還元剤, 酸および塩基による反応を検討した。

〔方法・結果〕 Δ<sup>7</sup> 体 **3** を MCPBA 酸化し, 主生成物である α-エポキシド **1** と少量の β-エポキシド **2** を得た。 **1** はジアルキルアミドとは反応せず原料回収となった。還元反応として **1** を Li/EtNH<sub>2</sub> および LiAlH<sub>4</sub> と処理すると前者からは Δ<sup>7</sup> 体 **3** と 7 α-OH 体 **4** を与えたが, 後者とはほとんど反応しなかった。 **2** の LiAlH<sub>4</sub> 還元ではほぼ単一生成物として 8 β-OH 体 **10** を得た。 **1** と酸 (trace H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/CHCl<sub>3</sub>, aq. HClO<sub>4</sub>/THF, および BF<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>O/benzene) との反応では, いずれの場合にもジエン **5**, **6** が生成したが, trace H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の場合にはアリルアルコール **7**, **8**, BF<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>O の場合には少量のケトン **9** も生成した。一方 **2** と BF<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>O/benzene の反応ではジエンと 8 β-H ケトン **9** (約 2 : 5) が生成した。

