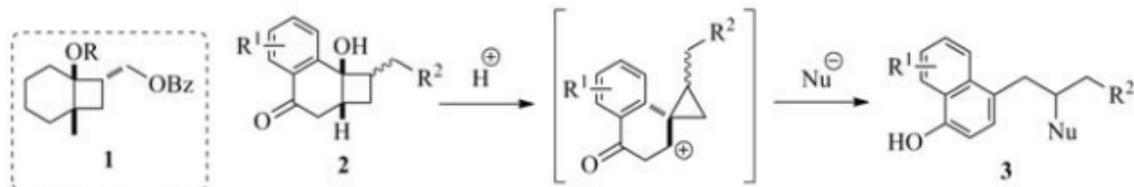


# 30F-am04

転位を伴う連続的置換反応と含水反応条件への適用  
○永本 祐樹<sup>1</sup>, 竹本 佳司<sup>1</sup>, 高須 清誠<sup>1</sup>(<sup>1</sup>京大院薬)

【目的】我々は以前、縮環四員環から環縮小を伴うカチオンの転位によりスピロ三員環が得られる反応<sup>1)</sup>および得られたスピロ三員環の開環が酸性条件で求核剤により位置選択的に進行すること<sup>2)</sup>を見出した。これらの反応はアルキル化能を有する天然物である illudine 類の生合成および活性発現機構を模倣したものである。今回我々は縮環四員環構造を活性前駆体とする新規アルキル化剤創製を目指して、上述の二つの反応が連続的に進行する基質の設計を行った。

【結果】以前合成した基質 **1** を酸性条件に付したところ、スピロ三員環は得られたがその後の開環反応が全く進行しなかった。そこで開環生成体がより安定な構造になるように基質 **2** を新たに設計した。**2** を酸性条件で反応させたところ、予想通り開環反応まで進行した **3** が得られた。また種々の基質での結果から、芳香環や四員環上の置換基による反応性への影響について考察した。さらに含水条件で反応を行っても目的の **3** が良好な収率で得られた。含水溶媒中でのカチオンを経由した転位反応の例は限られており、学術的にも非常に興味深い反応である。



1) K. Takasu, Y. Nagamoto, Y. Takemoto, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8427-8432.

2) 高須清誠、永本祐樹、竹本佳司、日本薬学会第 130 年会、30TG-am01.