

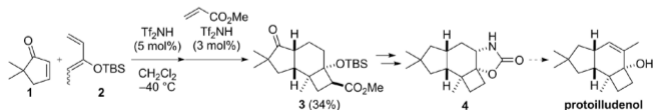
28AA-am09S

多成分連続反応を利用するプロトイルダン類の合成研究

○茂木 雄三¹, 山岡 庸介¹, 山田 健一¹, 高須 清誠¹(¹京大院薬)

【目的】単純な原料から多置換ビスクロ[4.2.0]オクタン骨格を一挙に構築する触媒的多成分反応の開発を報告している¹⁾。ここで触媒として用いた TiF_2NH が環化付加ばかりでなく、シリルエノールエーテルの異性化も触媒的に促進することを見出している²⁾。そこで、触媒的異性化反応を組み入れた多成分反応の開発、およびこれを利用する生理活性テルペン類の合成を検討した。

【結果】 TiF_2NH 触媒存在下、エノン **1** とシロキシジエン **2** をジクロロメタン中、 -40°C で反応させたのちにワンポットでアクリル酸メチルを加えると、目的の三環性化合物 **3** が得られた。**1** を基準とした総収率は 34%と決して良好な値ではないが、極めて短工程で骨格構築に成功した。シクロヘキサン環への置換基導入について検討を重ねた結果、Rh 触媒を用いる C-H 官能基化によりオキサゾリジノン **4** を得ることに成功した。Protoilludenol への変換も検討しており合わせて報告する。



1) Inanaga, K.; Takasu, K. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1352. 2) Takasu, K. *et al.* *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 658.