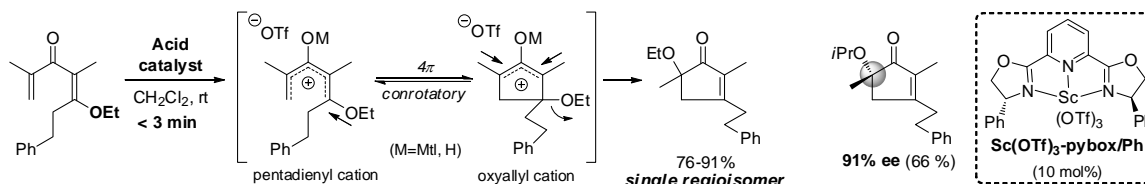


酸触媒高速ナザロフ反応の開発と Stemonamide の合成研究

Acid-catalyzed Rapid Nazarov Reaction & Synthetic Study of Stemonamide

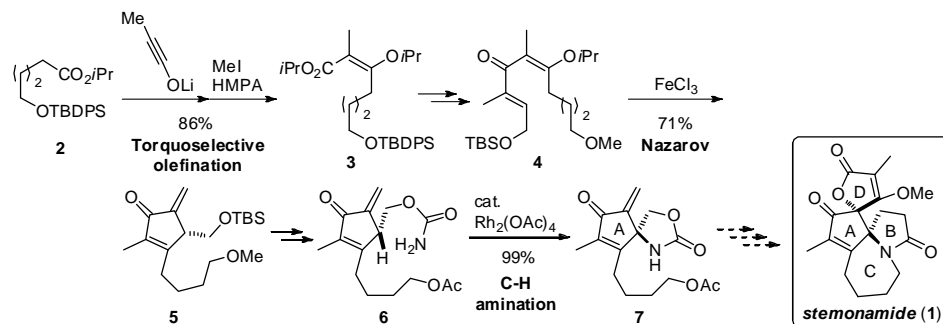
八道健太郎、新藤充（九大院総理工、九大先導研）

ナザロフ反応はカチオン性 4π 電子環状反応の一つであり、ジビニルケトンを反応基質として同旋的 (conrotatory) 環化反応を介しシクロペンテノンを与える古典的な炭素五員環の合成反応であるが、二重結合の位置制御や触媒化が難しく合成化学的应用には解決すべき課題が多い。我々は、従来のナザロフ反応において「非常識」とされていた β 位に電子供与性基を有するジビニルケトンを用いることで、新規酸触媒高速ナザロフ反応を見出し、上述の問題に対する一つの解決法を提示した。¹⁾ また、ケトン α 位に構築されるカチオンへのアルコールの面選択を最高 91% ee で制御し、単座配位型の基質を用いた不斉ナザロフ反応としてこれまでで最も高い選択性を達成した (Scheme 1)。²⁾



Scheme 1 Acid-catalyzed rapid Nazarov cyclization controlled by β -alkoxy group

さらに、本ナザロフ反応の合成化学的展開として、鎮咳、駆虫作用を有する薬用植物、ツルビヤクブの根より単離・構造決定された stemonamide (1) の合成研究を行った。回転選択的オレフィン化反応³⁾を利用して合成したジビニルケトン 4 を本ナザロフ反応に付し、多置換シクロペンテノン 5 を得た。次いで C-H アミノ化反応により適切な官能基を有する stemonamide (1) の A 環を構築した (Scheme 2)。



Scheme 2 Synthetic study of stemonamide

<参考文献>

- 1) Shindo, M.; Yaji, K.; Kita, T.; Shishido, K., *Synlett*, **2007**, 1096.
- 2) Yaji, K.; Shindo, M. *Synlett*, **2009**, 2524; *Synfacts*, **2009**, 12, 1358.
- 3) Shindo, M.; Kita, T.; Kumagai, T.; Matsumoto, K.; Shishido, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1062.

発表者紹介

氏名 八道 健太郎 (やじ けんたろう)

所属 九州大学大学院 総合理工学府
物質理工学専攻

学年 D3

研究室 九州大学先導物質研究所 新藤研究室

E-mail sn-k-yaji@mms.kyushu-u.ac.jp

