

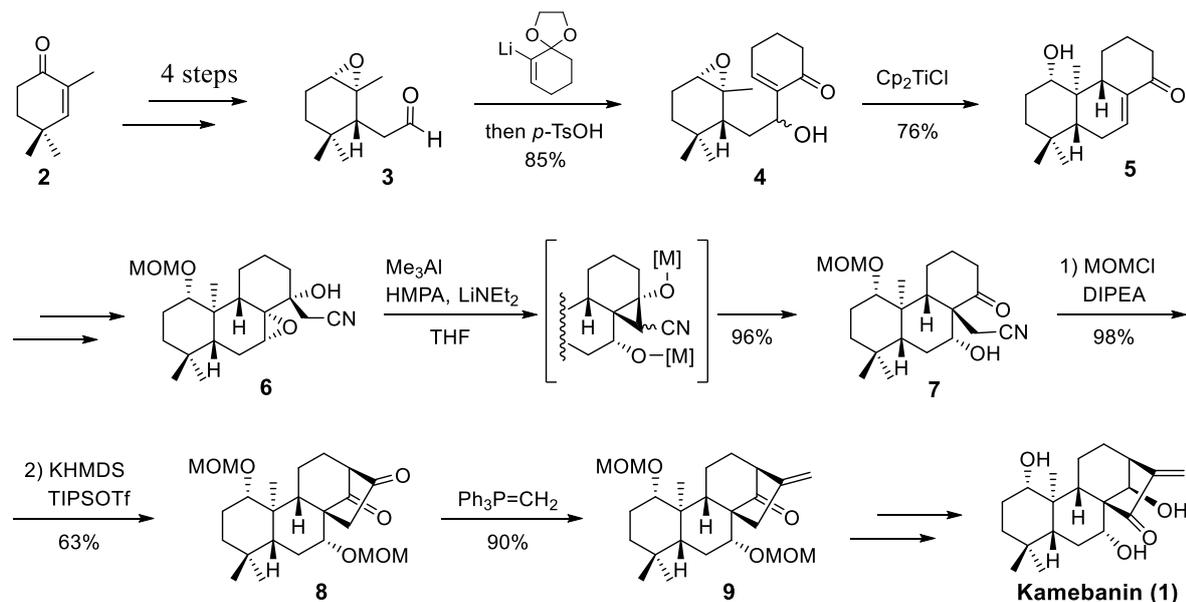


ラジカル環化反応を利用した Kamebanin の全合成 Total Synthesis of Kamebanin using Radical Cyclization

池田航¹、菅野彩夏¹、鈴木孝洋²、谷野圭持²（北大院総化¹、北大院理²）

Kamebanin(**1**)は1972年にカメバヒキオコシの葉から単離された *ent*-カウレンジテルペノイドである^{1,2}。**1**を含む多くの *ent*-カウレン類は抗腫瘍活性や NF- κ B 阻害活性を含む幅広い生物活性を示すことが知られており近年合成研究が盛んに行われている。今回、我々はラジカル環化反応を用いて *ent*-カウレン類の ABC 環に共通する 3 環性骨格の立体選択的構築法を開発し、それを用いた **1** の全合成を達成したので報告する。

すなわち市販のエノン **2** から 4 工程で合成したエポキシアルデヒド **3** に対して別途調製した有機リチウム試薬を作用させた後、酸性条件下アセタールを除去してエポキシエノン **4** を合成した。**4** の低原子価チタン試薬を用いた分子内ラジカル環化反応により 3 環性エノン **5** を立体選択的に合成した。**6** へと変換したのち、当研究室で開発したシアノメチル基の形式的転位反応³により 4 級不斉炭素と隣接する水酸基を立体選択的に導入した。**7** のアルコールを保護した後、KHMDS と TIPSOTf を順に作用させるとエノラートのニトリルへの付加反応が進行し、4 環性ジケトン **8** が得られた。続いて Wittig 反応を用いて **8** の一方のケトンを選択的にエキソメチレンに変換した後、官能基変換とエノン部分の構築を行い **1** の全合成を達成した。



<参考文献>

- 磯部孝彦, 神川忠雄, 久保田尚志, *日本化学会誌*, **1972**, 2143.
- I. Kubo, I. Miura, T. Kamikawa, T. Isobe, T. Kubota, *Chem. Lett.* **1977**, *11*, 1289.
- 土門大祐, 谷野圭持, *第109回有機合成化学シンポジウム*, **2016**, 2-6.

発表者紹介

氏名 池田 航 (いけだ わたる)
所属 北海道大学大学院総合化学院
学年 博士後期課程 2 年
研究室 有機化学第二研究室

