

## アニオン性 $8\pi$ 系電子環状反応による 7 員環 $\beta$ -ケトエステル誘導体の合成

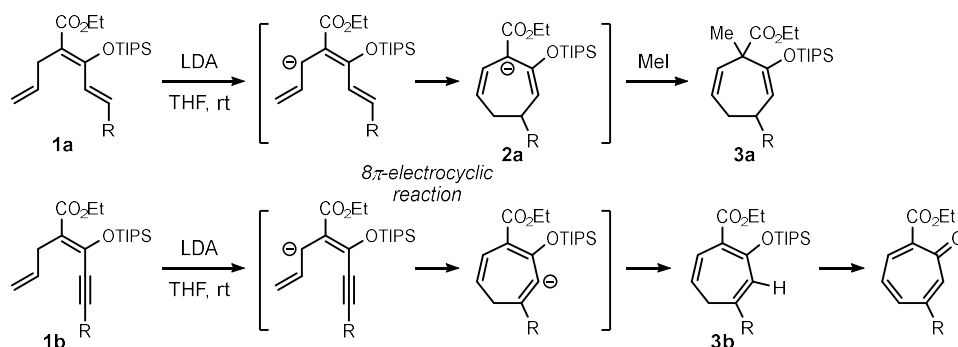
(北大院総化<sup>1</sup>・北大院理<sup>2</sup>) ○加藤 蘭丸<sup>1</sup>・斎藤 優輝<sup>1</sup>・谷野 圭持<sup>2</sup>

Synthesis of Seven-Membered Cyclic  $\beta$ -Ketoester Derivatives by Anionic  $8\pi$ -Electrocyclic Reaction (<sup>1</sup>*Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University*, <sup>2</sup>*Faculty of Science, Hokkaido University*) ○Ranmaru Kato,<sup>1</sup> Hiroki Saito,<sup>1</sup> Keiji Tanino<sup>2</sup>

We recently reported the  $8\pi$ -electrocyclic reactions of triene derivatives under basic conditions, giving rise to seven-membered carbocycles.<sup>1)</sup> Under the influence of LDA, substrate **1a** underwent deprotonation at the bis-allylic position followed by the anionic electrocyclic reaction to form carbanion **2a** which was treated with methyl iodide to afford seven-membered cyclic diene **3a** as the single regioisomer of double bonds. The utility of the highly functionalized cyclization product led us to explore the scope and limitation of the electrocyclic reactions. Dienyne **1b** afforded seven-membered cyclic triene **3b** after protonation of the anion species under the same conditions. It was also revealed that **3b** could be the useful synthetic precursor of substituted tropones after oxidation.

**Keywords:** *Electrocyclic Reaction,  $\pi$ -Conjugate System, Carbanion, Seven-Membered Carbocycle,  $\beta$ -Ketoester*

$8\pi$  系共役アニオンの電子環状反応による炭素 7 員環形成は古くから知られているが、実用的な合成手法とは見なされていなかった。これに対して我々は、適切な電子求引基を導入したトリエン基質を用いることで、天然物合成にも応用可能な炭素 7 員環構築法を開発した<sup>1)</sup>。すなわち、トリエン **1a** に LDA を作用させると、ビスアリル位での脱プロトン化と続くアニオン性電子環状反応により 7 員環アニオン **2a** を生じ、このものは **one-pot** でのメチル化を経て 7 員環ジエン **3a** を二重結合に関する単一の位置異性体として与えた。今回我々は、本反応基質の適用範囲の拡張を目指して検討を行った。その過程で、ジエニン **1b** を同様の反応条件に付すことで、炭素 7 員環トリエン **3b** が得られることを見出した。さらにこの **3b** は、酸化により多置換トロポンの有用な合成前駆体となることも明らかとなった。



1) Kato, R.; Saito, H.; Tanino, K. *et al. Org. Lett.* **2022**, 24, 7939.