

## 多環式炭素骨格をもつヒペルラロン A の合成研究

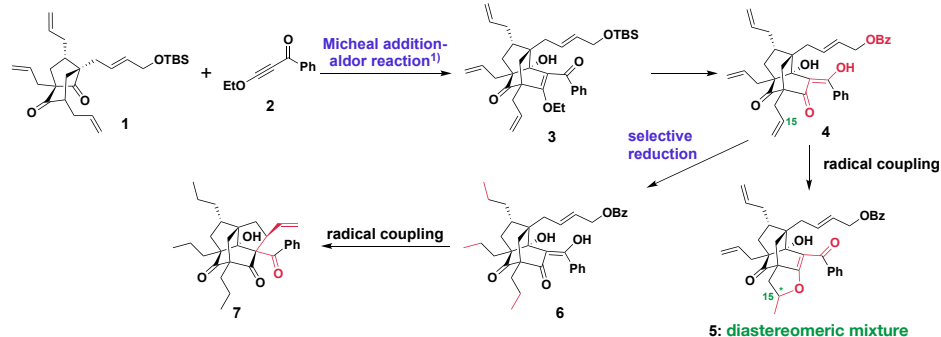
(筑波大院数理物質<sup>1)</sup> ○飯泉英忠<sup>1</sup>・高林徹<sup>1</sup>・大好孝幸<sup>1</sup>・木越英夫<sup>1</sup>

Synthetic study of hyperuralone A, with a polycyclic carbon skeleton (<sup>1</sup> *Degree Programs in Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*), ○Hidetada Iizumi<sup>1</sup>, Toru Takabayashi<sup>1</sup>, Takayuki Ohyoshi<sup>1</sup>, Hideo Kigoshi<sup>1</sup>

Hyperuralone A, a PPAP (Polycyclic polyprenylated acylphloroglucinol), was isolated from the *Hypericum hookerianum*. Because this compound has a unique strained tetracyclo[5.3.1.1<sup>4,9</sup>.0<sup>4,11</sup>]dodecane framework, it is a challenging target in synthetic organic chemistry. The synthetic route of construction of its skeleton is shown below. Tricyclic compound **3** was synthesized from bicyclic compound **1** and ynone **2** by the tandem Michael addition-intramolecular aldol reaction<sup>1)</sup> established in our laboratory. Tricyclic compound **3** was converted to cyclization precursor **4** by replacement of the protecting group and hydrolysis. Fe(III) induced radical coupling of cyclization precursor **4** gave the undesired compound **5**, which was cyclized at C15 olefin. Therefore, we synthesized a cyclization precursor **6**, in which all terminal olefins were reduced, and succeeded in constructing **7** with the desired tetracyclo[5.3.1.1<sup>4,9</sup>.0<sup>4,11</sup>]dodecane skeleton by the similar radical coupling conditions. Herein we report the details of the construction of the skeleton and synthetic studies toward the total synthesis.

**Keywords :** Hyperuralone A; PPAP; radical coupling

ヒペルラロン A はヒマラヤ金糸梅より単離・構造決定された PPAP(多環式ポリプレニル化アシルフロログリシノール)類である。高度に歪んだテトラシクロ[5.3.1.1<sup>4,9</sup>.0<sup>4,11</sup>]ドデカン骨格を有しており、有機合成化学的に挑戦的な合成標的である。下図にその骨格構築の合成経路を示す。当研究室で確立されたタンデム型マイケル付加-分子内アルドール反応<sup>1)</sup>により二環性化合物 **1** とイノン **2** から三環性化合物 **3** を合成し、保護基の架け替えと加水分解により環化前駆体 **4** へと誘導した。環化前駆体 **4** に対して Fe(III) を利用したラジカルカップリングを行ったところ、15 位のオレフィンとの環化が進行した化合物 **5** が得られた。そこで、すべての末端オレフィンを選択的に還元した環化前駆体 **6** を合成し、同様のラジカルカップリング条件に付したところ、目的のテトラシクロ[5.3.1.1<sup>4,9</sup>.0<sup>4,11</sup>]ドデカン骨格を持つ **7** の構築に成功した。今回、骨格構築の合成および全合成に向けた合成研究の詳細について報告する。



1) Mitsugi, K.; Takabayashi, T.; Ohyoshi, T.; Kigoshi, H. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 4635.