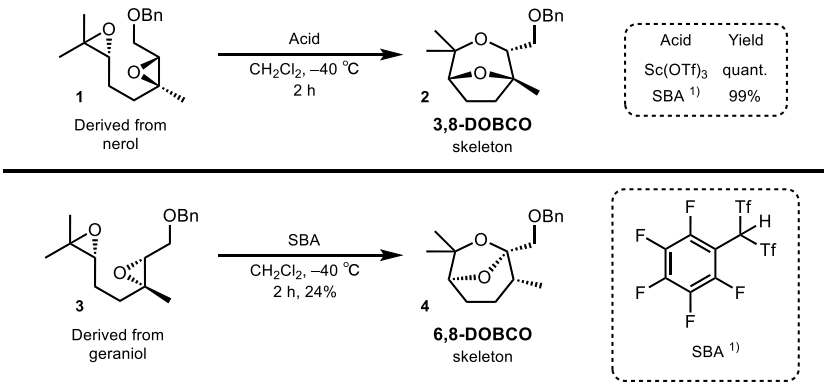
ジエポキシドからの 3,8-および 6,8-DOBCO 骨格の一挙構築反応

（阪公大院理）○渡邉将由・西川慶祐・森本善樹
One-step construction reaction of 3,8- and 6,8-DOBCO skeletons from diepoxides (*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) ○ Masayoshi Watanabe, Keisuke Nishikawa, and Yoshiki Morimoto

Our research group has developed the one-step construction reaction of 3,8-dioxabicyclo[3.2.1]octane (3,8-DOBCO) skeletons using Lewis acid from nerol-derived diepoxides. In this study, we improved the yield of the desired cyclization product, discussed its reaction mechanism, and investigated its scope and limitations. To date, we have succeeded in improving the yield of the desired 3,8-DOBCO products in the one-step construction and also constructing unexpected 6,8-DOBCO skeletons from geraniol-derived diepoxides under the same conditions. For example, the 3,8-DOBCO product **2** was quantitatively produced by the action of $Sc(OTf)_3$ on the nerol-derived diepoxide **1** and in 99% yield when Super Brønsted Acid [1] was used. The 6,8-DOBCO product **4** was also obtained in 24% yield when the geraniol-derived diepoxide **3** was used under the same conditions.
Keywords : Epoxide-opening cascade cyclization; DOBCO skeleton; Diepoxide; One-step construction; Ether ring

所属研究室では、ネロール由来のジエポキシドを原料として、ルイス酸を用いた 3,8-ジオキサビシクロ[3.2.1]オクタン（3,8-DOBCO）骨格の一挙構築反応を開発した。今回、本反応の収率改善および反応メカニズムの考察、基質適応範囲の調査を行った。そして我々は 3,8-DOBCO 骨格の一挙構築反応の収率改善を達成し、ゲラニオール由来のジエポキシドから同条件下で、予期せぬ 6,8-DOBCO 骨格の一挙構築にも成功した。例えば、ネロール由来のジエポキシド **1** に $Sc(OTf)_3$ を作用させることで、定量的に 3,8-DOBCO 環誘導体 **2** が生成し、Super Brønsted Acid (SBA) [1]を作用させても収率 99%で目的の **2** が生成した。また、同条件でゲラニオール由来のジエポキシド **3** を用いると、3,8-DOBCO 環誘導体の生成と同時に、6,8-DOBCO 環誘導体 **4** も生成した。



1) H. Yamamoto et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 4077.