

アロマデンドラン型セスキテルペノイドプラジオキアニン A の合成研究

(東京科学大理) ○LYU SHIAO・大森 建

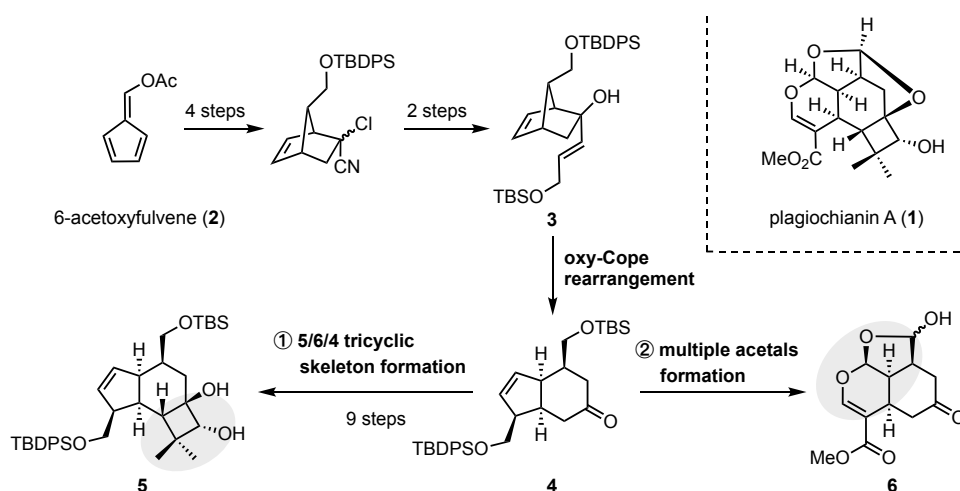
Synthesis study on aromadendrane-type sesquiterpenoid plagiochianin A (*Department of Chemistry, Institute of Science Tokyo*) ○Shiao Lyu, Ken Ohmori

Plagiochianin A, a structurally interesting natural product with the pentacyclic caged structure derived from the multiple acetal structure. We will report here the synthesis of the 5/6/4 tricyclic intermediate, the basic skeleton of the natural product, using the oxy-Cope rearrangement and the pinacol cyclization. We also report results of model studies for the formation of the multiple acetals using model substrates.

Keywords : total synthesis; oxy-Cope rearrangement; pinacol cyclization; polycyclic compound

プラジオキアニン A (**1**)は、2018 年に苔類 *Plagiochila* から単離された天然物¹⁾である。本天然物の構造的特徴として、1)連続アセタール構造に由来したユニークな籠状構造および、歪んだ架橋形構造と四員環が存在する点、2)高度に酸化された 4/6/6/5/5 五環式骨格を有する点などが挙げられる。このように有機合成的に興味深い化合物でありながら、合成研究は皆無である。今回我々は **1** の全合成経路の開拓を目指し、研究を行った。まず、oxy-Cope 転位反応およびピナコール環化を鍵とする 5/6/4 三環式化合物の構築と、モデル基質を用いた酸化度の調整および連続アセタール構造の形成について検討した。

はじめに、6-アセトキシフルベンを出発原料とし、Diels-Alder 反応を含む 6 工程を経て第三級アルコール **3** を得た。塩基性条件下、**3** を用い oxy-Cope 転位反応を行うと、5/6 縮環化合物 **4** が得られた。この際、六員環上に連続する三つの置換基を all-cis 配置に制御することができた。さらに、**4** からピナコール環化を含む 9 工程を経て、天然物と同一の相対立体配置をもつ合成中間体 **5** への変換に成功したほか、**4** の酸化度を調整後、連続アセタール構造を有するモデル **6** の合成にも成功した。本発表では、その詳細を述べる。



1) H. Lou *et al.*, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6550-6553.