

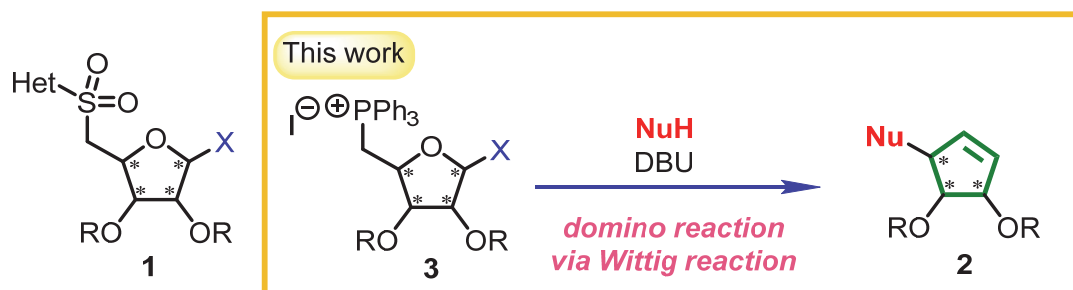
## 糖から誘導した Wittig 試薬を用いる光学活性シクロペンテンの立体選択的合成

(岐阜大院自然科技<sup>1</sup>・岐阜大 iGCORE<sup>2</sup>・岐阜大 COMIT<sup>3</sup>) ○伊藤 優作<sup>1</sup>・岡 夏央<sup>1,2,3</sup>  
 Stereoselective Synthesis of Optically Active Cyclopentene Derivatives Using Wittig Reagents Derived from Sugars (<sup>1</sup>*Grad. Sch. Nat. Sci. Tech., Gifu Univ.*, <sup>2</sup>*iGCORE, Gifu Univ.*, <sup>3</sup>*COMIT, Gifu Univ.*) ○Yusaku Ito,<sup>1</sup> Natsuhisa Oka,<sup>1,2,3</sup>

We have previously found that sugar-derived Julia–Kocienski sulfones **1** afford cyclopentenenes **2** in one step by treatment with a base in the presence of a nucleophile (NuH). This transformation is a domino reaction consisting of the  $\alpha$ -deprotonation of the sulfone **1**, the formation of an  $\alpha,\beta$ -unsaturated sulfone and  $X^-$ , the Michael addition of  $X^-$  to the  $\alpha,\beta$ -unsaturated sulfone, and the intramolecular Julia–Kocienski olefination.<sup>1,2</sup> In this study, we synthesized Wittig reagents **3** from various sugars and studied their applicability to this domino reaction. The study demonstrated that the treatment of **3** with a nucleophile and a base also affords optically active cyclopentenenes **2** in one step, presumably via a similar domino reaction. In this reaction, nucleophiles such as thiols, which induce the decomposition of Julia reagents **1**, can be used, allowing various substituents derived from thiols to be introduced into the cyclopentene.

**Keywords** : Wittig Reaction, Domino Reaction, Cyclopentene, Sugar

我々は、糖から合成した Julia-Kocienski スルホン **1** をチオ酢酸等の求核剤及び塩基と反応させることで、求核剤由来の置換基が導入されたシクロペンテン **2** が高い *cis* 選択性で得られることを見出している<sup>1,2</sup>。これは、スルホン  $\alpha$  位の脱プロトン化、脱離基 X の脱離と  $\alpha,\beta$ -不飽和スルホンの生成、求核剤の Michael 付加、分子内 Julia-Kocienski 反応からなるドミノ反応を経由したと考えられる。本研究では、種々の糖から誘導した Wittig 試薬 **3** が、求核剤と塩基による同様のドミノ反応を経由して、光学活性シクロペンテン **2** へと誘導できることを見出した。本反応では、Julia 試薬 **1** の分解を引き起こすチオールを求核剤として用いることができ、チオール由来の様々な置換基をシクロペンテンに導入することができた。この様な光学活性シクロペンテンは、生物活性天然物や医薬品などの合成中間体としての利用が期待される。



Het = heteroaryl, R = protecting group, X = leaving group, NuH = nucleophile

- 1) Oka, N.; Kanda, M.; Furuzawa, M.; Arai, W.; Ando, K. *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 16684.
- 2) Oka, N.; Kanda, M.; Furuzawa, M.; Arai, W.; Ando, K. *Curr. Protoc. Nucleic Acid Chem.* **2022**, 2, e398.