

## ビールショウスキーシンの全合成研究

(慶大理工) ○笹田 祥吾・春日 研哉・小椋 章弘・高尾 賢一

Synthetic Studies of Bielschowskysin (*Faculty of Science and Technology, Keio University*)

○Shogo Sasada, Kenya Kasuga, Akihiro Ogura, Ken-ichi Takao

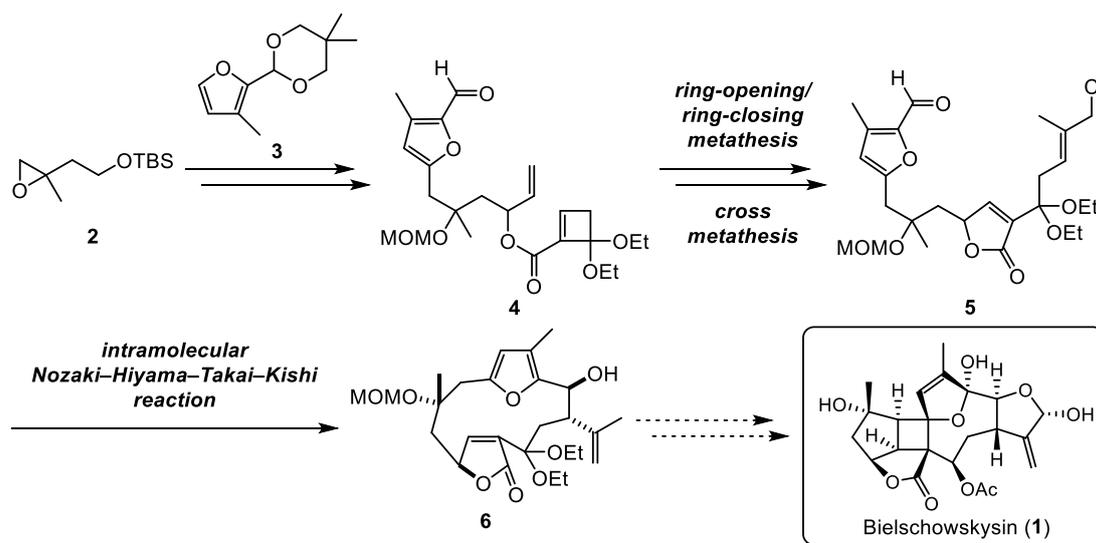
Bielschowskysin (**1**) is a diterpene isolated from Caribbean gorgonian octocoral. It features a highly oxygenated hexacyclic skeleton containing a bridged 14-membered carbocycle.

We studied toward the total synthesis of this compound. First, epoxide **2** was transformed into cyclobutenecarboxylate **4** in nine steps including a coupling reaction with furan **3**. Then, a ring-opening/ring-closing metathesis of **4** involving skeletal transformation of a cyclobutene ring, followed by cross metathesis, provided butenolide **5**. The following intramolecular Nozaki–Hiyama–Takai–Kishi reaction gave the key intermediate **6** containing a 14-membered carbocycle.

*Keywords* : ring-opening/ring-closing metathesis; butenolide; intramolecular Nozaki–Hiyama–Takai–Kishi reaction; 14-membered carbocycle

ビールショウスキーシン (**1**) は、カリブ海に生息する八放サンゴより単離されたジテルペンである<sup>1)</sup>。構造上の特徴として、架橋した炭素 14 員環骨格を含む高度に酸素官能基化された六環性骨格が挙げられる。

私たちは、本天然物を標的とした全合成研究を行った。まず、エポキシド **2** に対して、フラン **3** とのカップリング反応を含む 9 工程の誘導によってシクロブテンカルボン酸エステル **4** を合成した。**4** に対して、シクロブテンの骨格変換を伴う開環/閉環メタセシス、続く交差メタセシスを行うことでブテノリド **5** を合成した。さらに、分子内野崎–檜山–高井–岸反応によって本天然物の有する炭素 14 員環骨格を持つ鍵中間体 **6** の合成に成功した。



1) Rodríguez, A. D. et al. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1661.