

Manginoid メロテルペノイドの合成研究

(関西学院大理工) ○山田 健士郎・村上 慧・山田 英俊・若森 晋之介

Synthetic study of manginoid meroterpenoids (*Sch. Sci. Tech., Kwansei Gakuin Univ.*)

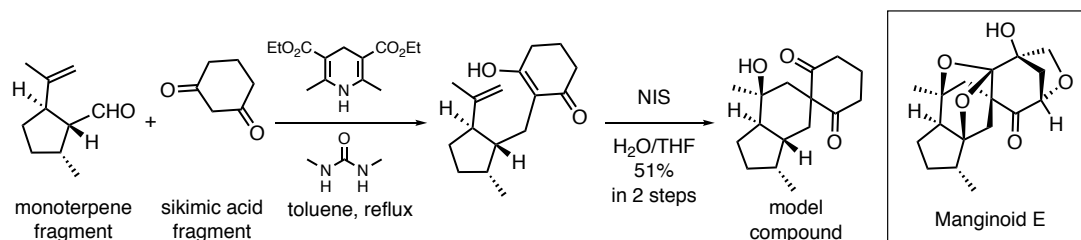
○Kenshiro Yamada, Kei Murakami, Hidetoshi Yamada, Shinnosuke Wakamori

Manginoids A~G are monoterpene-shikimate conjugated meroterpenoids isolated from *Guignardia mangiferae* in 2017. These compounds possess a unique tetracyclic carbon framework (6-oxaspiro[bicyclo[3.2.1]ocatane-3,5'-indene]) that is unprecedented in other meroterpenoids reported until now. To synthesize manginoids exhaustively, we developed the convergent construction method of the tetracyclic skeleton based on an estimated biosynthetic pathway. One-pot Knoevenagel condensation/hydrogenation reaction using Hantzsch ester as a reductant connected a monoterpene fragment and 1,3-cyclohexadione. Subsequently, the intramolecular cyclization promoted by *N*-iodosuccinimide provided manginoid's analogue in 51% yield through 2 steps. Further synthetic study has been investigated toward the total synthesis of manginoids.

Keywords : organic synthesis; meroterpene; manginoid

Manginoids A~G は、2017 年に糸状菌 *Guignardia mangiferae* から単離されたメロテルペノイドである¹。これらはモノテルペンユニットとシキミ酸ユニットから構成されており、これまでに報告例のない四環式 6-oxaspiro[bicyclo-[3.2.1]ocatane-3,5'-indene] 骨格を有する。私たちは、manginoid 類の網羅的合成を目指し、推定生合成経路に倣ってこの四環式骨格構築法を確立した。

モノテルペンフラグメントとシキミ酸フラグメントから、収率的に manginoid モデル化合物を合成した。すなわち、還元剤に Hantzsch エステルを用いたワンポット Knoevenagel 縮合/還元反応²により、両フラグメントを連結させた。続く NIS による末端オレフィンの活性化は、分子内環化反応を促進させ、manginoid モデル化合物を二段階収率 51% で与えた。現在、manginoid の全合成に向け種々検討している。



- 1) Chen, K.; Zhang, X.; Sun, W.; Liu, J.; Yang, J.; Chen, C.; Liu, X.; Gao, L.; Wang, J.; Li, H.; Luo, Z.; Xue, Y.; Zhu, H.; Zhang, Y. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5956.
- 2) Ramachary, D. B.; Kishor, M.; Ramakumar, K. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 651.