ビシクロ[3.2.1]オクタン環含有天然物の収束的骨格構築法の開発

（岡山大院自然）○松丸 直睦・溝口玄樹・坂倉 彰

Development of convergent synthetic method toward natural products with bicyclo[3.2.1]octane core

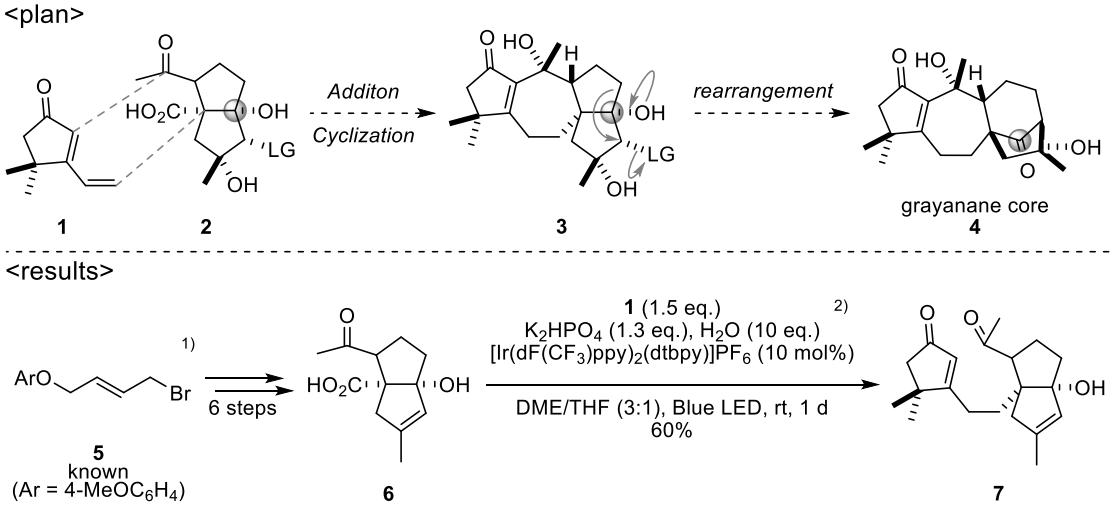
(*Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University*) ○Naochika Matsumaru, Haruki Mizoguchi, Akira Sakakura

Natural products bearing bicyclo[3.2.1]octane motif are a rich source of biologically active compounds. To develop a concise and convergent synthetic route to these molecules, we conceived a synthetic plan based on 1) a fragment coupling at an angular position of bicyclo[3.3.0]octane core, and 2) a skeletal rearrangement of bicyclo[3.3.0]octane to bicyclo[3.2.1]octane. As results, we have developed a concise synthetic route toward highly functionalized bicyclo[3.3.0]octane fragment possessing carboxyl group at the angular position. With using a photo-redox catalyst under Blue LED irradiation, we have achieved a chemo, regio, and stereoselective decarboxylative radical fragment coupling between bicyclic carboxylic acid and cyclic enone to construct quaternary carbon center at the angular position.

Keywords : terpenoid, convergent synthesis, decarboxylative radical coupling

天然には、ビシクロ[3.2.1]オクタン骨格を有する生物活性テルペノイドが数多く存在する。本研究では、これら天然物の収束的合成法の開発を目指し、ラジカルを活用するビシクロ[3.3.0]オクタン骨格縮環部でのユニット連結 (**1**+**2**→**3**) とビシクロ[3.2.1]オクタン骨格への転位 (**3**→**4**) を鍵とする合成戦略を考案した。

既知のアリルブロミド **5** から 6 工程でカルボン酸部位をもつビシクロ[3.3.0]オクタン骨格 **6** を構築し、Ir 触媒存在下、可視光を照射する条件にて **1** との脱炭酸的ラジカルカップリングを行った。その結果、反応は位置および立体選択的に進行し、**6** のヒドロキシ基の立体化学を反映しながらビシクロ[3.2.1]オクタン縮環部と環状エノン **1** を連結することに成功した。



1) He, L.; Byun, H.-S.; Smit, J.; Wilschut, J.; Bittman, R. *J. Am. Chem. Soc*. **1999**, *121*, 3897–3903.
2) Abbas, S. Y.; Zhao, P.; Overman. E. L. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 868–871.

© The Chemical Society of Japan