カロフィコ酸 A の全合成研究

(慶大理工)○相崎 来安・遠藤 誠也・中村 龍伍・小椋 章弘・高尾 賢一 Synthetic Studies of Callophycoic Acid A (Faculty of Science and Technology, Keio University) ○Raia Sagasaki, Seiya Endo, Ryugo Nakamura, Akihiro Ogura, Ken-ichi Takao

Callophycoic acid A (1) was isolated from extracts of Fijian red alga *Callophycus serratus* by Kubanek and co-workers in 2007.¹⁾ The structure features a brominated tricyclic skeleton that has three consecutive stereocenters including a quaternary carbon.

We planned to use cation- π cyclization for constructing the cyclohexene skeleton with a bromo group at the adjacent position of the all-carbon quaternary stereocenter. To this end, the substrate 2 was prepared via stereoselective introduction of a bromo group. The cation- π cyclization of 2 successfully afforded 3 as a major product. Also, the cyclization of 4, derivative of 2, was found to give cyclohexene 5 having an extended sidechain.

Keywords: All-Carbon Quaternary Stereocenter, Cation- π Cyclization

カロフィコ酸 A(1) は、2007 年に Kubanek らによって、フィジー産の紅藻 Callophycus serratus の抽出液より単離された天然有機化合物である $^{1)}$. 構造上の特徴 として、臭素化された三環性骨格中に第四級不斉炭素を含む三連続不斉中心を有することが挙げられる.

私達は、第四級不斉炭素の隣接位にブロモ基を有するシクロヘキセン骨格を構築する方法として、カチオン- π 環化反応を用いることを計画した。そのために、ブロモ基を立体選択的に導入して基質 2 を調製した。これに対してカチオン- π 環化反応を施すことにより、化合物 3 をメジャー体として合成することに成功した。また、2 の末端オレフィンを延長した 4 を基質に用いても、環化反応が進行し、シクロヘキセン 5 が得られることを見出した。

PO OTFA
$$CO_2Me$$
 CO_2Me CO

1) Kubanek, J. et al. J. Org. Chem. 2007, 72, 7343.