

1,4-ビスシロキシ-1,3-シクロペンタジエンを利用した 7-ノルボルノナン骨格構築法の開発

(北大院総化¹・名市大院薬²・北大院理³)

○廣川 徹人¹・捧 智成¹・池内 和忠²・谷野 圭持³

Development of a method for the construction of a 7-norbornanone skeleton using 1,4-bis(silyloxy)-1,3-cyclopentadienes

(¹Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, ²Graduate School of Pharmaceutical Science, Nagoya City University, ³Graduate School of Science, Hokkaido University)

○Yoshito Hirokawa,¹ Tomonari Sasage,¹ Kazutada Ikeuchi,² Keiji Tanino³

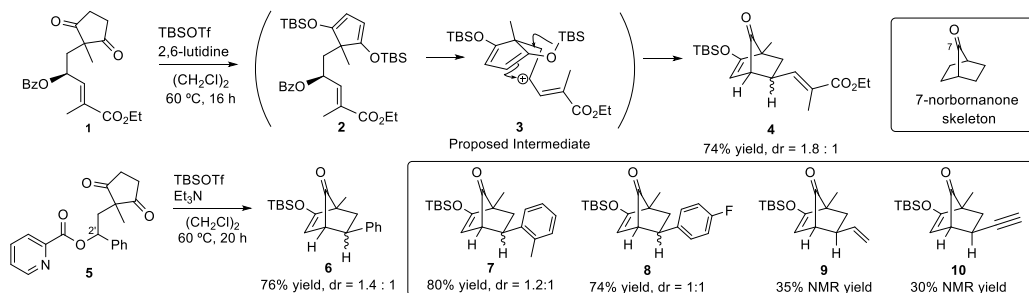
A versatile construction method of bicyclo[2.2.1]heptan-7-one (7-norbornanone) skeletons is important because various natural products contain the skeletons. In 2020, we reported a reaction which provides 7-norbornanone derivative **4** through the silylation of 1,3-cyclopentanedione **1** followed by cyclization of the resulting 1,4-bisiloxy-1,3-cyclopentadiene **2**. We herein describe further studies aiming at expansion of substrate scope of this reaction.

The reaction was supposed to proceed via allyl cation intermediate **3**, that led us to explore reactants which can generate benzyl cations. The silylation of **5**, which possesses a picolinyl benzyl ester moiety at the 2'-position, using TBSOTf and Et₃N induced the desired reaction to afford 7-norbornanone derivative **6** in 76% yield. This method was applicable to syntheses of bicyclo compounds **7–10**, and further results will be reported in the presentation.

Keywords : 7-norbornanone, 1,3-cyclopentanedione, silyl enol ether

ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-7-オン(7-ノルボルナノン)骨格は様々な天然物にみられる主要構造であるため、有用な本骨格構築法の開発が求められている。2020年、我々は2,2-二置換-1,3-シクロペンタジエン **1** のシリル化によって得られる 1,4-ビスシロキシ-1,3-シクロペンタジエン **2** が容易に 7-ノルボルナノン誘導体 **4** に変換されることを報告した¹。今回、本反応の基質適用範囲のさらなる拡大を図ったので報告する。

本反応はアリルカチオン **3** を経て進行すると推測されたため、ベンジルカチオンが発生する基質を主に検討した。2'位にピコリン酸ベンジル部位を持つ **5** に TBSOTf と Et₃N を作用させると、望み通り 7-ノルボルナノン誘導体 **6** が収率 76% で得られた。**5** のフェニル基にメチル基やフッ素を導入した化合物でも、対応するビスクロ体 **7** と **8** が各々生成した。さらに、ビニル体 **9** やアルキニル体 **10** の合成にも成功した。



1) 日本化学会第 100 春季年会、2020、東京理科大学 (2B5-31)