

オルトキノンの環化付加反応を利用したクレオミスコシン D の全合成

(岡山理大院理¹・岡山理大理²) ○實近 大樹¹・木村 亮太¹・友國 史弥²・三浦 晶¹・安田和貴²・窪木 厚人^{1,2}・原村 昌幸^{1,2}・大平 進^{1,2}

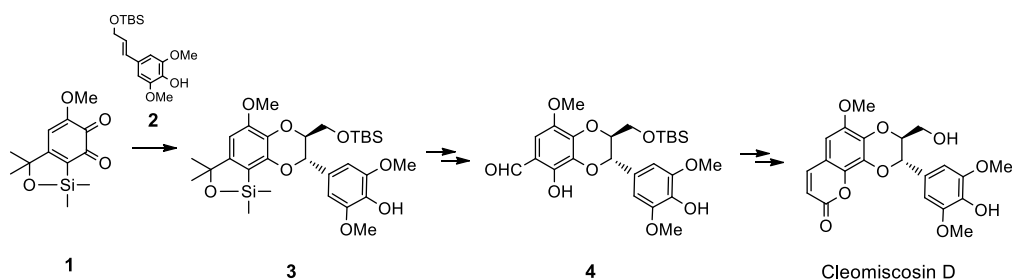
Total Synthesis of Cleomiscosin D via Cycloaddition of *o*-Quinone (¹Graduate School of Science, Okayama University of Science, ²Department of Biochemistry, Okayama University of Science.) ○Hiroki Sanechika¹, Ryota Kimura¹, Fumiya Tomokuni², Aki Miura¹, Kazuki Yasuda², Atsuhito Kuboki^{1,2}, Masayuki Haramura^{1,2}, Susumu Ohira^{1,2}

Cleomiscosin D, which has 1,4-benzodioxane and coumarin, was isolated from seeds of *Cleome viscosa* and exhibits antioxidant and antibacterial activities. In the presentation, we wish to report a total synthesis of Cleomiscosin D using a regioselective cycloaddition of *o*-quinone and protected sinapyl alcohol unit which affords 1,4-benzodioxane and has been reported by our group recently.¹ *o*-Quinone **1** was derived from acetosyringone by sequential procedure involving cyclization of TMS ether of tertiary alcohol and oxidation of phenol by IBX. Cycloaddition of **1** and **2** proceeded regioselectively to give 1,4-benzodioxane **3**, and then was converted to aldehyde **4**. The coumarin skeleton was constructed by Wittig reaction and isomerization of double bond to accomplish a total synthesis of Cleomiscosin D.

Keywords : *o*-Quinon; Cycloaddition Reaction; 1,4-Benzodioxane

クレオミスコシン D は、*Cleome viscosa* の種子より単離された抗酸化作用、抗菌活性を有する化合物であり、クマリンおよび 1,4-ベンゾジオキサン骨格を併せ持つことが構造的特徴である。今回、我々が開発したオルトキノンの位置選択的な環化付加反応による 1,4-ベンゾジオキサン構築¹を鍵段階とした全合成について検討した。

アセトシリンゴンより出発し、TMS エーテルの分子内環化、IBX によるフェノールのオルトキノン変換反応を利用することにより、環化付加前駆体であるオルトキノン **1** を得た。鍵段階である **1** と **2** の環化付加反応は位置選択的に進行し、付加体 **3** を単一のジアステレオマーとして得ることができた。**3** のアリールシランをフェノールへ、三級アルコールをアルデヒドへ変換することによって **4** とした後、Wittig 反応および異性化によりクマリン骨格を構築し、クレオミスコシン D を得ることができた。



1) Kuboki, A.; Yamamoto, T.; Taira, M.; Arishige, T.; Konishi, R.; Hamabata, M.; Shirahama, M.; Hiramatsu, T.; Kuyama, K.; Ohira, S., *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 2558.