

## 酸化フェノールカップリング反応及び酸化転位反応を基盤とするアクアミリン型アルカロイド類の合成研究

(東農工大工<sup>1</sup>、東農工大院工<sup>2</sup>)○藤原 梨緒<sup>1</sup>、飯田 啓太<sup>2</sup>、細谷 圭介<sup>2</sup>、小田木 陽<sup>2</sup>、長澤 和夫<sup>2</sup>

Synthetic Study of Akuammiline Alkaloids Based on Oxidative Phenolic Coupling Reaction and Oxidative Rearrangement Reaction (<sup>1</sup>Fac. Eng. Tokyo Univ. of Agri. and Technol, <sup>2</sup>Grad. Sch. Fac. Eng. Tokyo Univ. of Agri. and Technol.) ○Rio Fujiwara<sup>1</sup>, Keita Iida<sup>2</sup>, Keisuke Hosoya<sup>2</sup>, Minami Odagi<sup>2</sup>, Kazuo Nagasawa<sup>2</sup>

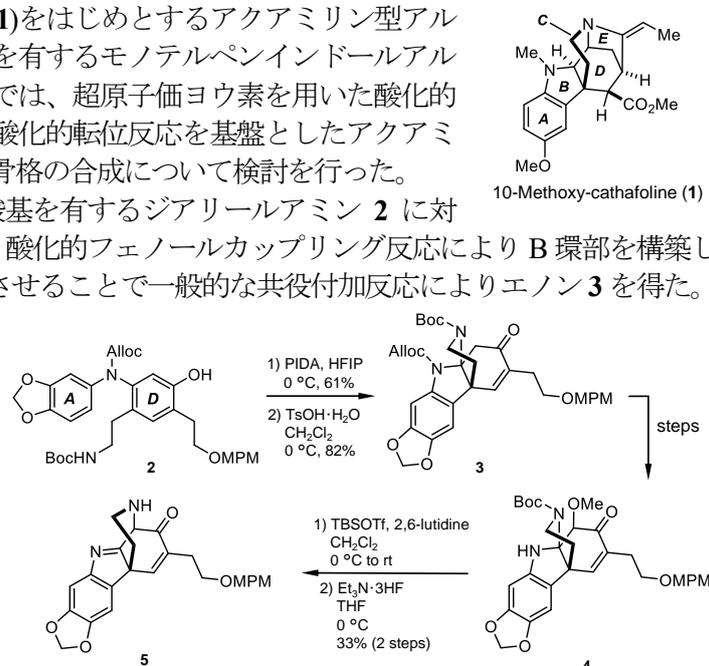
Akuammiline alkaloids, including 10-Methoxy-cathafoline (**1**), have a unique caged skeleton. In this study, we have investigated to construct the pentacyclic core of akuammiline type alkaloids utilizing an oxidative phenolic coupling reaction of diarylamines followed by oxidative rearrangement reaction. The oxidative phenolic coupling reaction of diarylamine **2** was carried out with PIDA to obtain tricyclic dienone. Then, the regioselective aza-Michael reaction of the resulting dienone was conducted by treatment with TsOH·H<sub>2</sub>O to give tetracyclic enone **3**. After the conversion of **3** into **4**, the Boc group was converted to a siloxycarbonyl group by using TBSOTf in the presence of 2,6-lutidine. After that, the oxidative rearrangement reaction proceeded by removing the siloxycarbonyl group by Et<sub>3</sub>N·3HF to give enone **5**, which corresponds to the ABCD ring in 10-Methoxy-cathafoline (**1**).

**Keywords** : Hypervalent iodine, Oxidative phenolic coupling reaction, Oxidative rearrangement reaction, Monoterpene indole alkaloids, Akuammiline alkaloids

【目的】 10-Methoxy-cathafoline (**1**)をはじめとするアクアミリン型アルカロイドは、特異なかご状骨格を有するモノテルペンインドールアルカロイドの一種である。本研究では、超原子価ヨウ素を用いた酸化フェノールカップリング反応と酸化転位反応を基盤としたアクアミリン型アルカロイド類の4環性骨格の合成について検討を行った。

【実験・結果】 フェノール性水酸基を有するジアリールアミン **2** に対し、PIDA を作用させることで、酸化フェノールカップリング反応により B 環部を構築したり。ついで、TsOH·H<sub>2</sub>O を作用させることで一般的な共役付加反応によりエノン **3** を得た。

得られた **3** を **4** へ変換し、Boc 基を TBSOTf と 2,6-lutidine を用いてシロキシカルボニル基に変換後、Et<sub>3</sub>N·3HF を作用させシロキシカルボニル基を除去したところ C 環部の転位反応が進行し、**1** の ABCD 環部に相当するエノン **5** を得ることができた。



1) K. Hosoya, K. Iida, M. Odagi, K. Nagasawa, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 11980-11988.