

## ビスクロ[3.2.1]オクタン環を有する多環性骨格の合成

(岡山大院自然) ○鎌田 英寿・溝口 玄樹・坂倉 彰

Synthesis of polycyclic skeletons including bicyclo[3.2.1]octane ring (*Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University*) ○Hidetoshi Kamada, Haruki Mizoguchi, Akira Sakakura

Oxygenated diterpenoids containing bicyclo[3.2.1]octane ring are known as a rich source of biologically active compounds. In this study, we have developed a synthetic method for the rapid construction of polycyclic skeletons containing bicyclo[3.2.1]octane rings based on a desymmetrization of diketones.

Exploiting easily available symmetric diketone **2** as a common intermediate, two types of tetracyclic skeleton bearing bicyclo[3.2.1]octane were synthesized using a combination of Pd-catalyzed intramolecular  $\alpha$ -vinylation of ketone and Friedel-Crafts cyclization.

*Keywords* : Diterpene; Concise synthesis;  $\alpha$ -vinylation; Friedel-Crafts reaction; Desymmetrization

本研究では、創薬のリード化合物として期待されるビスクロ[3.2.1]オクタン環を有する多環性骨格を迅速に構築することを目的として、ジケトンの非対称化を基盤とする合成法の開発を行っている。

今回、市販の1,3-シクロヘキサンジオン(**1**)から二工程で合成できる対称ジケトン**2**に対し、Pd触媒を用いる非対称化を伴う $\alpha$ -ビニル化によりビスクロ[3.2.1]オクタン環を構築できることを見出した(**2**→**3**)。ビスクロ環化合物**3**に対し、ルイス酸によるフリーデルクラフツ環化を行ったところ歪みの大きい右側のケトン選択的に環化が進行し、非天然型の四環性骨格**4**が得られた。一方で、対称ジケトン**2**に対し、先にフリーデルクラフツ環化を行い**5**とした後、 $\alpha$ -ビニル化によりビスクロ[3.2.1]オクタン環を構築することでカウラン型類似の四環性骨格**6**の合成にも成功した。

