

還元的アゾメチンイリド合成法を用いた *taberhanine* の合成研究

(慶大理工) ○白方 友一朗・杉山 靖和・金子 大輝・片原 聖矢・山根 三奈・小宮 幸典・佐藤 隆章・千田 憲孝

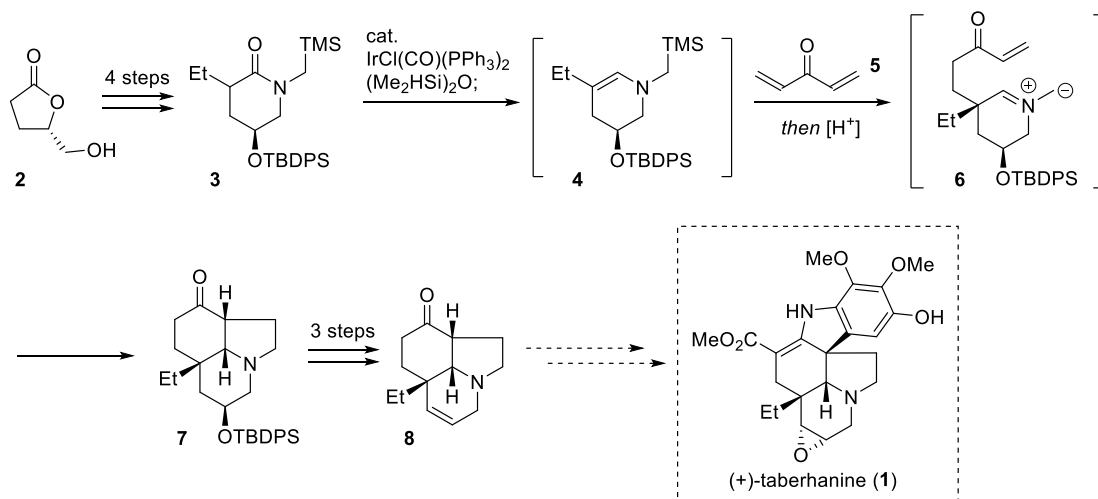
Synthetic Study of *Taberhanine*: Reductive Approach to Azomethine Ylides from Amides (*Keio Univ.*) ○Yuichirou Shirakata, Yasukazu Sugiyama, Daiki Kaneko, Seiya Katahara, Mina Yamane, Yukinori Komiya, Takaaki Sato, Noritaka Chida

The *Aspidosperma* alkaloids consist of the largest family of monoterpene indole alkaloids with various biological activities such as antitumor and antimalarial activities. In this talk, we report our recent progress of synthetic study of *taberhanine* (**1**). Our synthesis features an iridium-catalyzed reductive formation of azomethine ylide **6** from lactam **3**, and subsequent [3+2] cycloaddition gave tricyclic compound **7**.

Keywords : amide; alkaloids; azomethine ylide; iridium; total synthesis

Aspidosperma 類は、抗腫瘍活性や抗マラリア活性など様々な生物活性を有するモノテルペンインドールアルカロイドであり、医薬品のリード化合物として注目されている。本研究では、ラクタムを用いた還元的アゾメチンイリド合成法を基盤とし、*Aspidosperma* 類の一つである *taberhanine*(**1**)^{1,2)}の合成研究に取り組んだ。

光学活性なラクトン **2** から誘導したラクタム **3** を、触媒量の $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ と $(\text{Me}_2\text{HSi})_2\text{O}$ で処理して環状エナミン **4** とした³⁾。ワンポット反応にてジビニルケトン **5** と酸を加えると、Michael 付加反応および脱 TMS 化が進行してアゾメチンイリド **6** が生じ、続く分子内[3+2]環化付加反応で三環性化合物 **7** が得られた。**7** より 3 工程でオレフィンを導入し、**8** を合成した。



1) T.-S. Kam *et. al.*, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 1292. 2) T. Fukuyama *et. al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4884. 3) H. Nagashima *et al.*, *Chem. Commun.* **2009**, 1574.