

分子内ラジカルカチオンクロスカップリング反応によるピロロフェナンスリドンアルカロイド類の合成

(農工大院) ○岡本 一央・北野 克和・岡田 洋平・千葉 一裕

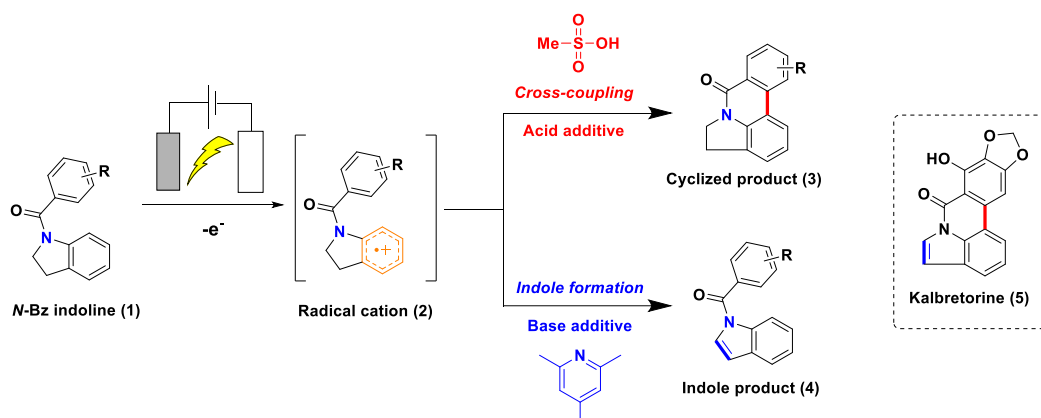
Synthesis of pyrrolophenanthridone alkaloids by intramolecular radical cation cross-coupling reaction (*Tokyo University of Agriculture and Technology*) ○Kazuhiro Okamoto, Yoshikazu Kitano, Yohei Okada, Kazuhiro Chiba

Pyrrolophenanthridone skeleton is found in nature, and reported synthetic methods required stoichiometric transition metal or oxidant. We applied electrochemical oxidation for the synthesis of this motif. Intramolecular cross-coupling was achieved by non-anionic solvent system MeNO₂/LiClO₄/HFIP in the presence of acid. On the other hands, corresponding indole was obtained in Lewis basic condition. Metal- and oxidant-free synthesis of pyrrolophenanthridone alkaloid was achieved by both electrochemical reactions.

Keywords : *Electrochemistry; Anodic oxidation; Radical cation*

N-ベンゾイルインドールが縮環したピロロフェナンスリドンは天然に見られる複素環骨格であり、ヒガンバナから単離される一群のアルカロイド類の基本構造である。通常、その合成には化学量論量の遷移金属試薬や酸化剤が必要とされており、我々は電解酸化による分子内ラジカルカチオンクロスカップリング反応によって同様の分子変換が実施可能であると考え種々の検討を行った。

N-ベンゾイルインドリンに対して電解酸化を行うと、MsOH を添加した酸性条件では目的の環化体が、2,4,6-collidine を添加した塩基性条件ではインドール成環体が得られた。環化反応は非アニオン性溶媒である MeNO₂/LiClO₄/HFIP 系で反応効率が向上した一方で、インドール化反応にはルイス塩基性を有する MeCN/Bu₄NClO₄ 系が最適であったことから、ラジカルカチオン中間体の求電子性に応じて反応選択性が変化していることが示唆された。最適化した条件を用いることで kalbretorine をはじめとする 8 種のピロロフェナンスリドンアルカロイドの合成を達成した¹⁾。



1) K. Okamoto, K. Chiba, *Org. Lett.* **2020**, 22, 3613-3617.