

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |          |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| 令和 1 年 5 月 7 日                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 発表者 田房 峻 |
| 【Journal】<br><i>Nat. Commun.</i> <b>2018</b> , 9, 4040.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |          |
| 【Title】<br>Total synthesis of shizukaols A and E                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |          |
| 【Affiliation & Authors】<br>Department of Chemistry, and State Key Laboratory of Synthetic Chemistry, The Chinese University of Hong Kong, Shatin, New Territories, Hong Kong SAR, China.<br>Wu, J. L. Lu, Y. S. Peng, X. S.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |          |
| 【Abstract】<br>センリョウ科チャラン属 <i>Chloranthus japonicus</i> からセスキテルペノイドとして単離された shizukaol A および shizukaol E は、[3-5-6]員縮環構造からなる lidenane 骨格を有し、様々な生理活性を示すことが報告されている。先行研究より、shizukaol A は不安定な diene <b>5</b> および chloranthalactone A ( <b>6</b> ) の <i>endo</i> -Diels-Alder 反応によって合成されていることが推測されたことから、本論文では、その生合成経路を模倣し、初となる shizukaol A および E の全合成を検討した。初めに筆者らは、Bredereck 試薬によるカルボニル基の $\alpha$ -メチレンアミノ化および山口エステル化により chloranthus A 類縁体 <b>17</b> を合成した。続いて、ynolate <b>19a</b> による <i>z</i> 体選択的オレフィン化およびエポキシ化、Martin sulfurane による脱水反応から diene <b>23</b> を合成した。その後、chloranthus A 類縁体 <b>17</b> と diene <b>23</b> の <i>endo</i> -Diels-Alder 反応によって lindenane 二量体 <b>24</b> を合成した。次いで、 $\alpha$ -epoxide の加水分解によって生じた C9 位の $\alpha$ -OH 基をエピメリ化すべく、Dess-Martin 酸化によってカルボニルへと変換後、 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 還元により $\beta$ -OH 基を有する shizukaol E の全合成を達成した（総収率：0.1%）。また同様の合成経路により、全 28 工程で shizukaol A の全合成を達成した（総収率：0.15%）。生合成経路を模倣した本合成ルートは、shizukaol A および E 類縁体の合成への応用が期待される。 |          |