

令和元年 7 月 30 日	発表者 田房 峻
【Journal】 <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>2018</b> , 140, 16704-16710.	
【Title】 Total synthesis of (-)-Mitrephorone A 【Title】	
【Affiliation & Authors】 ETH Zürich Richter, M. J. R. Schneider, M. Brandstatter, M. Krautwald, S. Carreira, E. M.	
【Abstract】 2005 年、Oberlies らによって灌木 Annonaceae 科 <i>Mitrephora glabra</i> の抽出物よりテルペノイドとして単離された(-)-mitrephorone A は抗がん・抗菌作用を示すことが報告されており、連続した 5 つの不斉点、五環式骨格、6 置換 oxetane 骨格などユニークな構造を有していることから、有機合成化学的に興味深い。そこで本論文では、(-)-mitrephorone A のエナンチオ選択的な全合成を検討した。初めに筆者らは、methacrolein <b>8</b> と Rawal's diene <b>9</b> の Diels-Alder 反応、続く Mander 試薬による methoxycarbonyl 基の導入により triene <b>11</b> を構築した。その後、toluene 中で加熱することで分子内 Diels-Alder 反応が進行し、tricyclooctane 骨格を有する <b>12</b> を合成した。次ぐ 6 工程で diene <b>24</b> を得たが、分子内 Diels-Alder 反応において dienophile の反応性が低く、五環式骨格の構築が困難であった。そこで筆者らは、dienophile の末端 methyl 基を環化反応において反応性に富んだ sulfonyl ynone へと変換した <b>31</b> を合成し、その後の分子内 Diels-Alder 反応によって五環式骨格を有する dienone <b>32</b> を得た。さらにアダムス触媒による olefin の選択的な接触還元、永田試薬による 4 級不斉炭素の導入後、続く 3 工程で diketone <b>39</b> を得た。次いで、TES 基を脱保護後、Koser 試薬による 4- <i>exo-trig</i> 型の環化反応より oxetane 骨格を構築し、(-)-mitrephorone A の初の全合成を達成した。筆者らが開発した本合成法は、oxetane 骨格構築における新規アプローチとして有用である。	