

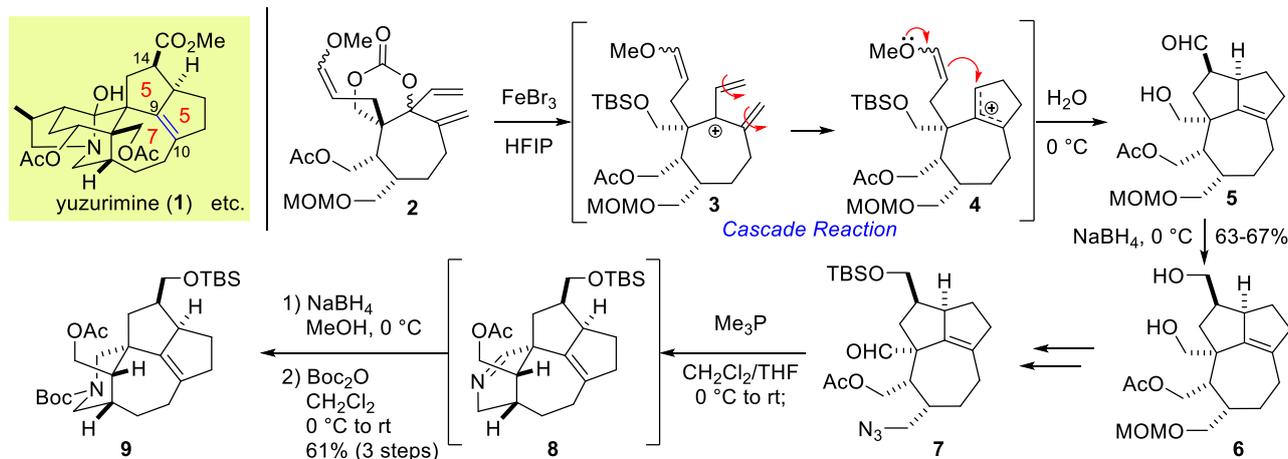
## 主論文の要約

### ダフニフィラムアルカロイドの合成研究

中嶋 大輔  
(名大院創薬)

ダフニフィラムアルカロイドはユズリハ属 (*Daphniphyllum*) の植物から単離されたアルカロイドの総称である。その中には、一つの7員環に対し二つの5員環が縮環した[7-5-5]の三環性骨格を有した化合物群が存在し<sup>[1]</sup>、これらに対する合成研究は盛んに行われてきた<sup>[2]</sup>。しかし、14位炭素に不斉点を有し、9位炭素-10位炭素間に非共役二重結合をもつ[7-5-5]の三環性骨格を有した化合物群に着目すると、yuzurimine (1)<sup>[3,4]</sup>などの化合物が数多く存在する一方で、現在までに合成された化合物はその一部のみである<sup>[5,6]</sup> (Scheme 1)。そこで、私は yuzurimine (1) などの未だ合成されていない様々な化合物へと変換可能な三環性骨格の実用的な構築法を確立すべく研究を行った。

今回私は一つの7員環を有する環状カーボネート 2 を合成し、二つの5員環を連続的に形成するカスケード反応を行うことで、本三環性骨格を構築することに成功した。すなわち、まず 2 に対し FeBr<sub>3</sub> をルイス酸として作用させることでカーボネート部位を脱離させ、生じたジエニルカチオン 3 において電子環状反応が進行することで一つの5員環を形成する。そして、生じたアリルカチオン 4 においてエノールエテル部位からの分子内求核付加が進行することで、もう一つの5員環を形成する。その後、水を加えることで[7-5-5]の三環性骨格を有するアルデヒド 5 を得た。しかし、5 は不安定であったため、反応系中に NaBH<sub>4</sub> を加えることでワンポットにて還元を行い、ジオール 6 へと誘導した。さらに、含窒素環を構築すべく、6 からアジドを導入したアルデヒド 7 へと変換した後に、Me<sub>3</sub>P を作用させることで Aza-Wittig 反応を行った。ワンポットにて NaBH<sub>4</sub> を添加し、イミン 8 を還元し、アミン部位の Boc 化を行うことで3工程 61%の収率でカーバメート 9 を得た。



#### 【参考文献】

[1] J. Kobayashi and T. Kubota, *Nat. Prod. Rep.*, **26**, 936 (2009). [2] A. K. Chattopadhyay and S. Hanessian, *Chem. Rev.*, **117**, 4104 (2017). [3] N. Sakabe, H. Irikawa, H. Sakurai and Y. Hirata, *Tetrahedron Lett.*, **7**, 963 (1966). [4] H. Sakurai, N. Sakabe and Y. Hirata, *Tetrahedron Lett.*, **7**, 6309 (1966). [5] A. B. Smith III *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 3510 (2015). [6] ChemRxiv. Cambridge: Cambridge Open Engage; 2022. DOI: 10.26434/chemrxiv-2022-j8fzb