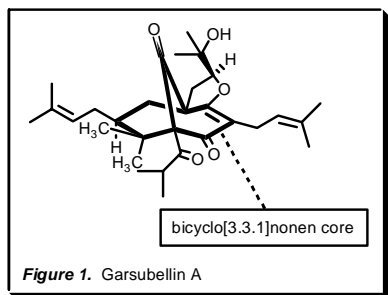


(広島大院理) 美和有希子・練苧喬士・高木隆吉・大方勝男



ビスクロ[3.3.1]ノネン骨格は Garsubellin A のような生理活性天然物にみられる基本骨格である(Figure 1)。さまざまな2-シクロヘキセノン誘導体とアクリル酸誘導体との連続的な Michael 反応によるビスクロ[3.3.1]ノネン骨格の構築法を検討した。

Scheme 1.

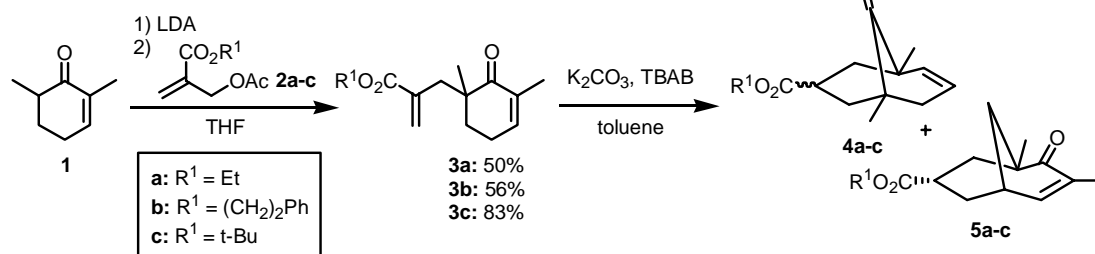


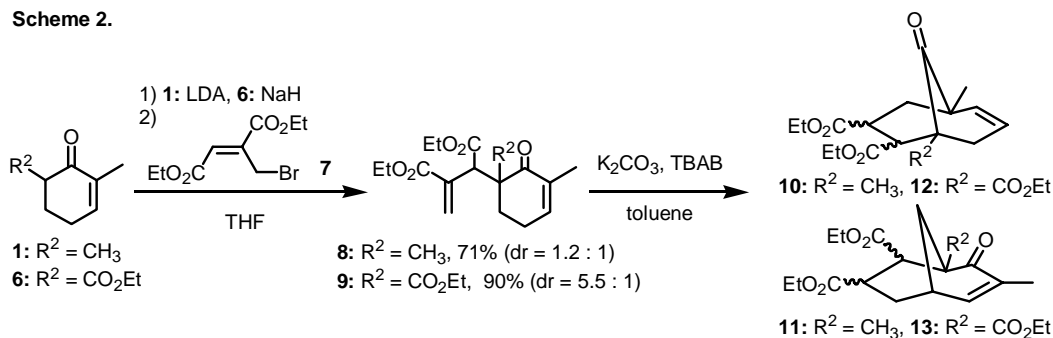
Table 1.

conditions	substrate	yield
80°C, 6 h	3a	4a: 78% (63 : 13)* 5a: 4%
90°C, 9 h	3b	4b: 62% (49 : 13)* 5b: 6%
90°C, 23 h	3c	4c: 91% (91 : 0)* 5c: —

*diastereomer ratio

2,6-ジメチルシクロヘキセノン **1** とアクリル酸誘導体 **2a-c** との Michael 反応により環化前駆体 **3a-c** を得た。これに塩基として炭酸カリウム、テトラブチルアンモニウムプロマイドを用いて加熱したところ、位で環化反応が進行して生成したビスクロ化合物 **4a-c** と位で環化反応が進行して生成したビスクロ化合物 **5a-c** が得られた(Scheme 1, Table 1)¹⁾。

Scheme 2.



7 を用いた場合でも同様に環化反応は進行した。R = CH₃ (**1**) の場合、位で環化反応が進行したビスクロ化合物 **10** は 39%、位で環化反応が進行したビスクロ化合物 **11** は 42% で生成した。R = CO₂Et (**6**) の場合、**12** は 54%、**13** は 12% で生成した。ここで、環化生成物はエステルの向きが異なる数種類の異性体の混合物であった。

これらの反応はワンポットでも同様に進行し、環化生成物を与えた。

1) Ryukichi Takagi, Takashi Nerio, Yukiko Miwa, Shuji Matsumura and Katsuo Ohkata, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 7401-7405.