

マイクロ波照射下のアザ6 π -電子系電子環状反応による
phenanthridine alkaloid, trispheridine の高効率的合成

久米村鉄平、町支臣成、湯川絢子、広瀬 文、延廣順子、日比野俐

Heterocycles, **66**, 87-90 (2005)

A highly efficient synthesis of trispheridine through a construction of tetrahydrophenanthridine based on a microwave-assisted thermal electrocyclic reaction of an aza 6 π -electron system

Teppey Kumemura, Tominari Choshi, Junko Yukawa, Aya Hirose,
Junko Nobuhiro, and Satoshi Hibino

ABSTRACT : A highly efficient synthesis of a phenanthridine alkaloid, trispheridine has been achieved in a 74% overall yield in a four-step sequence. The key step is the construction of a tetrahydrophenanthridine based on a microwave-assisted thermal electrocyclic reaction of an aza 6 π -electron system including the benzene double bond.

抄録 Phenanthridine alkaloid の trispheridine は、多くの Amaryllidaceae 植物から単離されている三環性ベンゾイソキノリン化合物である。この化合物をマイクロ波照射下 aza 6 π -電子系電子環状反応の活用のための標的化合物とした。2-bromopiperonal を原料とし、cyclohexenylboronic acid pinacol ester との鈴木反応により、cyclohexenyl 基を2位の臭素の位置に導入したのち、鍵化合物の4,5-methylenedioxy-2-cyclohexenylbenzaldoxime methyl ether へ導いた。これを基質として電子環状反応を、通常の条件とマイクロ波照射の条件で検討したところ、後者では反応時間の短縮とそれに伴って顕著な収率向上が見られ、高収率で tetrahydrophenanthridine を与えることが分かった。最後に、脱水素過程を経て trispheridine の全合成を達成した (計4工程、計74%)。