

# マイクロ波照射下、アザ 6 $\pi$ 電子系電子環状反応を 活用する benzo[*c*]phenanthridine alkaloid 群の全合成と broussonpapyrine の構造修正

石原裕介、東 修平、町支臣成、河野覚次郎  
小野加奈子、堤 広之、石津 隆、日比野侑

*Tetrahedron*, **67**, 1320-1333 (2011)

## Total Synthesis of Benzo[*c*]phenanthridine Alkaloids Based on a Microwave-assisted Electrocyclic reaction of the Aza 6 $\pi$ -Electron System and Structural Revision of Broussonpapyrine

Yuhsuke Ishihara, Shuhei Azuma, Tominari Choshi, Kakujirou Kohno,  
Kanakano Ono, Hiroyuki Tsutsumi, Takashi Ishizu, and Satoshi Hibino

**ABSTRACT:** Total syntheses of the des-*N*-methyl (nor) type of benzo[*c*]phenanthridine alkaloids, and benzo[*c*]phenanthridine alkaloids, chelerythrine and broussonpapyrine were achieved. The key step was the construction of tetracyclic 10,11-dihydrobenzo[*c*]phenanthridines using a microwave-assisted electrocyclic reaction of the 2-cycloalkenylbenzaldoxime methyl ether as an aza 6 $\pi$ -electron system, which was derived in two steps from a Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction of 2-bromobenzaldehyde derivatives with 2-(3,4-dihydro-6,7-methylenedioxy-naphthyl)boronic acid pinacol ester. In addition, the exact structure of broussonpapyrine (2,3,9,10-tetraoxygenated type) was determined to be chelerythrine.

**抄録** 抗腫瘍活性等を示す 7 種類の nor—benzo[*c*]phenanthridine alkaloid 群及び chelerythrine、broussonpapyrine の全合成を達成した。合成の鍵工程は、マイクロ波照射下アザ 6  $\pi$  電子系の熱電子環状反応を活用した。近年、broussonpapyrine は、2,3,9,10-位に置換基を有する 4 置換 benzo[*c*]phenanthridine alkaloid として、新しいタイプの天然物として報告されていた。

しかし、我々の合成した 2,3,9,10- 4 置換 broussonpapyrine と <sup>1</sup>H- 及び <sup>13</sup>C-NMR スペクトルが一致しなかった。そこで、2,3,7,8- 4 置換 benzo[*c*]phenanthridine alkaloid の chelerythrine ではないかと想定し、全合成すると共に、別途恵与いただいた標品とデータを比較した結果、報告の構造は正しくなく、chelerythrine であることを証明できた。合成した broussonpapyrine は X 線結晶構造解析により構造が正しいことを確かめた。