

〔Tetrahedron Lett., 23, 5553 (1982)〕

〔合成薬品製造学教室〕

### Short-Step Synthesis of Optically and Biologically Active Exo-Brevicomin

YUKIO MASAKI, KINNOSUKE NAGATA, YUZURU SERIZAWA,  
KENJI KAJI

光学及び生物活性な Exo- プレビコミンの短段階合成

正木幸雄, 永田金之助, 芹沢穂, 鍛冶健司

Exo-brevicomin (1)は西部マツクイムシ *Dendroctonus brevicomis* の集合フェロモンの一つとして単離され、生物活性を持つ enantiomer は (1R, 5S, 7R)-exo-7-ethyl-5-methyl-6,8-dioxabicyclo〔3,2,1〕octane (1)である事が証明されている。光学活性体(1)の合成に関しては2, 3の例しかなく、しかも多段階を要する合成法しかなく、実用的、短段階合成法が望まれている。今回我々は、diethyl-(S,S)-(-)-tartrate (2)を出発原料として以下に述べるような新しい合成戦略を用いて、全体として6段階で光学及び生物活性な(1)を合成した。(2)に炭素数4個を持つ4-phenylsulfonyl-2-butanone dimethyl acetal (3)を p-TsOH 触媒で作用させ、合成の最初の段階で目的物(1)のアセタール部分を形成する事により(2)のジオール部分の保護、脱保護を省略する事ができた。得られたアセタール(4)より2段階で簡単に誘われる ditosylate (6)は5員環アセタール平面に関して、ケトン部分に含まれる sulfonyl 基に対して2個の tosylate 基はトランス、シス位に位置する事から、n-BuLi のような塩基によって発生した sulfonfyl carbanion は分子内でシス位の tosylate 基と反応し、分子内閉環を起させる事ができ、光学活性な 6,8-dioxabicyclo〔3,2,1〕octane 誘導体を短段階で合成できた。引き続き Me<sub>2</sub>CuLi によるメチル化、sulfonyl 基の還元的除去により目的物(1)を合成した。

〔Chemistry Lett., 475 (1982)〕

〔薬品物理化学教室〕

### Diels-Alder Adducts from N-Unsubstituted Tautomeric 2 (1H)-Pyridone—2-Hydroxypyridines; 5, 6-Benzo-2-azabarrelenones and 5, 6-Benzo-2-azabarrelenes

MASAYUKI KUZUYA, EIICHI MANO, MICHIIHIRO ADACHI,  
AKIHIRO NOGUCHI, TAKACHIYO OKUDA

N-非置換互変異性型 2 (1H)-Pyridone—2-Hydroxypyridine からの  
Diels-Alder付加体; 5, 6-Benzo-2-azabarrelenone と5, 6-Benzo-2-aza  
barrelene について

葛谷昌之, 真野栄一, 安立道弘, 野口章公, 奥田高千代

生体内の化学反応において重要な役割をもつラクタム—ラクチム互変異性平衡は物理化学的基礎研究としての興味を再燃している。なかでもその代表的な基礎化合物である 2-pyridone—2-hydroxypyridine の互変異性については多くの報告があり、構造—反応性相関の観点から高反応活性分子種との Diels-Alder 反応も興味ある問題であろう。本報告においては、N-非置換-pyridone 類と benzyne との Diels-Alder 反応を詳細に検討した結果、種々の N-非置換体においても Diels-Alder 付加体が高収率で得られることを見出した。この事実はそれ自身貴重な知見であると同時に、合成が困難視されてきた理論的・光化学的に興味ある benzo-2-azabarrelene 体生成ルートの道を開いた。事実、Diels-Alder 付加体は trimethyloxonium tetrafluoroborate との処理によって 5,6-benzo-2-azabarrelenol 体を高収率で与えた。