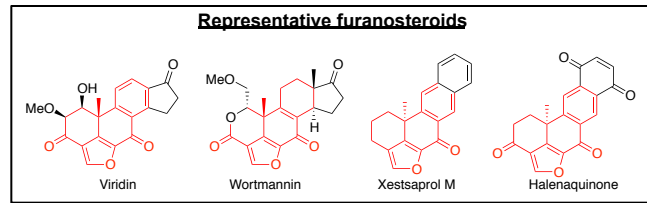
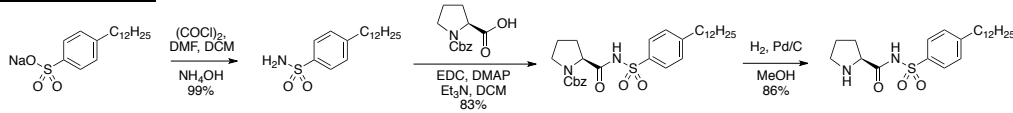


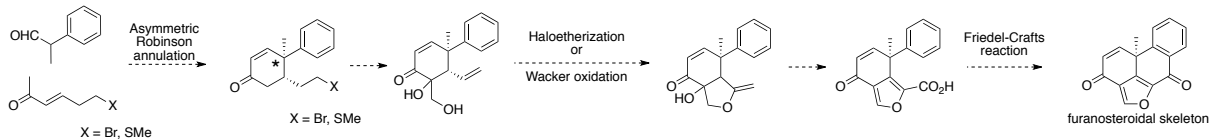
Carterグループでは、ホリン系有機分子触媒 Hua Cat I 及び II を開発し、種々の反応及び天然物合成に応用してきた。今回、Hua Cat I を利用してフラノステロイド骨格の一般的合成法を確立したので発表する。フラノステロイドの A 環の構築に Hua Cat I を用いたロビンソン環化反応を適用した結果、収率 92%、93% ee のエナンチオ選択的に環化体を与えた。数段階でジオール体へ誘導後、Wacker 酸化の条件に付すと、酸化的分子内エーテル化と同時に脱水反応が進行し、一挙にフラニルアルデヒドを55%の収率で与えた。最後に分子内 Friedel-Crafts 反応を行い、フラノステロイドの共通構造の合成に成功した。



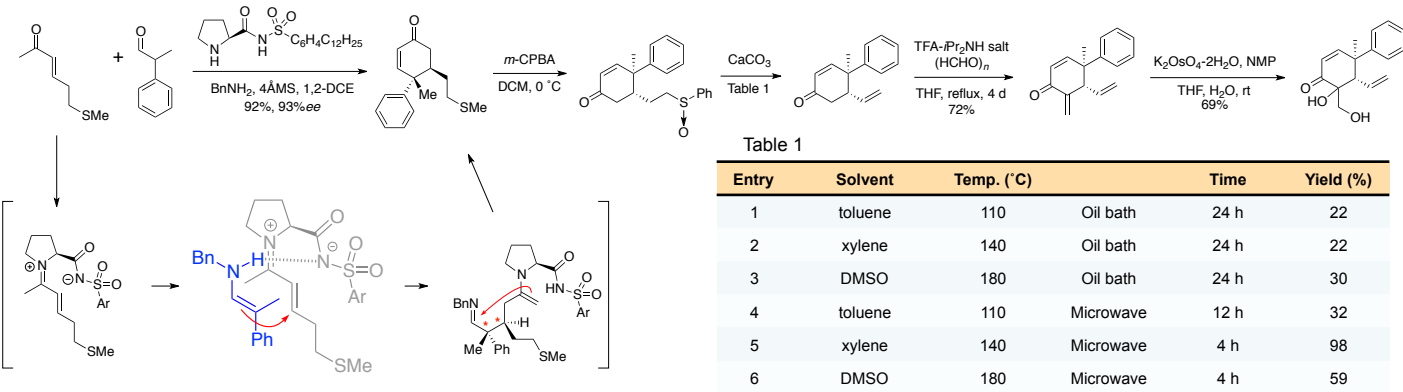
1. Preparation of Hua Cat I



2. Synthetic strategy for furanosteroid



3. Asymmetric Robinson annulation using Hua Cat I and preparation of diol



4. Construction of furan ring and conversion to the common structure of furanosteroid

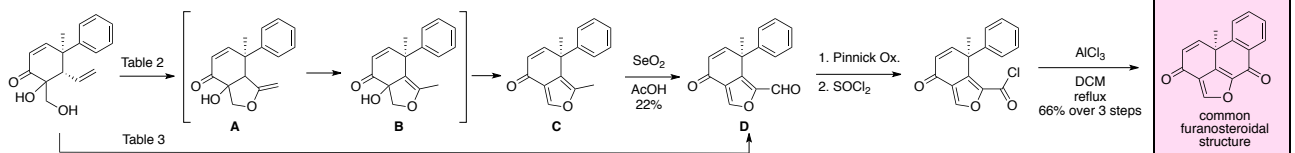


Table 2

Entry	Reagents	Solvent	Temp.	Atmos.	Results
1	0.1 eq PdCl ₂ + CuCl	DMF	rt	O ₂	No reaction
2	1 eq PdCl ₂	DMSO	70 °C	Air	C (52%)
3	1 eq PdCl ₂ + NaOAc	DMSO	70 °C	Air	B (32%), C (15%)
4	1 eq Pd(OAc) ₂	DMSO	70 °C	Air	A (66%), D (<1%)

Table 3

Entry	Reagents	Solvent	Temp.	Atmos.	Results
1	1 eq Pd(OAc) ₂	DMSO	70 °C	O ₂	B (55%)
2	1 eq Pd(OAc) ₂	DMSO	60 °C	O ₂	Complex Mixture
3	0.1 eq Pd(OAc) ₂ + Cu(OAc) ₂	DMSO	70 °C	O ₂	Complex Mixture

5. Synthetic studies on halenaquinone

