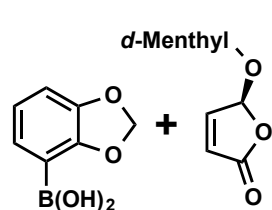


Total Synthesis of (-)-Anisatin,

A. Ogura, K. Yamada, S. Yokoshima, T. Fukuyama, *Org. Lett.* Vol. 14, No. 6, 1632 - 1635



1) $[Rh(cod)Cl]_2$ NaOH, THF-H₂O 69 %
 2) NaBH₄, KOH, MeOH, 0 °C
 3) Me₂NH, Et₂O, 40 °C
 89 % 2 Steps

A

4) propargylbromide, NaH, TBAI, THF-DMF, 60 °C, 86 %
 5) BH₃*NH₃, *n*-BuLi, THF, 0 °C, 80 %
 6) MsCl, Et₃N, CH₂Cl₂, 0 °C, 89 %

B

7) Pb(OAc)₄, PhH, reflux; evap.; K₂CO₃, MeOH, r.t. 80 %

8) PhI(OAc)₂, MeOH, r.t. evap.; PhMe, reflux.; evap.; CSA, MeOH, 50 °C 76 %

C

9) (EtO)₂POCH₂CO₂Et, KHMDS, PhMe, reflux, 94 %
 10) LiAlH₄, THF, 0 °C

D

E

11) Bu₃SnCH₂I, KH, THF, 0 °C to r.t.; HMPA, MeLi, -78 °C
 12) BnBr, NaH, TBAI, THF-DMF, r.t., 71 % over 3 Steps

13) O₃, CH₂Cl₂ MeOH, -78 °C, Me₂S, K₂CO₃, 0 °C
 14) LiAlH₄, THF, 0 °C
 15) TIPSCl, Imid., DMF 0 °C to r.t. 44 % over 3 Steps

F

G

16) CS₂, MeI, NaH, THF-DMF, 0 °C to r.t., 99 %
 17) BHT, Ph₂O, 230 °C, 85 %

H

18) AcOH, H₂O, THF, 30 °C
 19) I₂, Imid., Ph₃P, THF, 0 °C to r.t. 90 % over 2 Steps

20) *t*-BuLi, THF, -78 °C
 21) Burgess reagent, THF, 50 °C 62 % over 2 Steps

I

J

22) *m*-CPBA, CH₂Cl₂, 0 °C
 23) aq. NaOH, MeOH, r.t.
 24) TEMPO, NCS, TBACl, buffer, CH₂Cl₂ 88 % over 3 Steps

K

Total Synthesis of (-)Anisatin,

A. Ogura, K. Yamada, S. Yokoshima, T. Fukuyama, *Org. Lett.* Vol. 14, No. 6, 1632 - 1635

25) MOMCl, NaH,
THF-DMF, 0 °C 83 %
26) TBAF, THF, r.t. quant.
27) VO(acac)₂, TBHP,
CH₂Cl₂, MS 4A, r.t.,

L

30) aq. NH₃, MeOH, 65 °C,
aq. HCl, EtOAc, 0 °C
85 %

M

31) ClC(S)OPh, pyr.,
MeCN, 0 °C, 89 %
32) Bu₃SnH, AIBN,
PhMe, 100 °C, quant.

28) I₂, Imid., Ph₃P, THF,
0 °C to r.t. 76 % over 2 Steps
29) NaBH₃CN, THF-HMPA, 66 °C
62 %

N

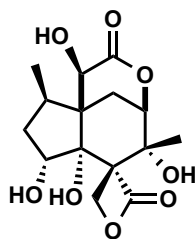
33) MOMCl, NaI, *i*-Pr₂NEt,
MDE, reflux, 91 %
34) O₃, Cl₂CHCH₃,
- 95 °C, Me₂S
35) Kraus oxidn.
73 % over 2 Steps

O

36) H₂, Pd(OH)₂/C,
NaHCO₃, MeOH, r.t. 97 %
37) MNBA, DMAP,
PhMe, r.t. 90 %

P

38) aq. HCl, THF, 40 °C, 91 %
39) OsO₄, pry. r.t. 58 %
40) aq. HCl, MeOH, 70 °C, 80 %



Anisatin

