

# Asymmetric Total Synthesis of (+)-Mannolide C

Angew. Chem. Int. Ed. Doi.org/10.1002/ange.202107954

In memory of Professor Longping Yuan

Ma Tianhao

2021.08.26

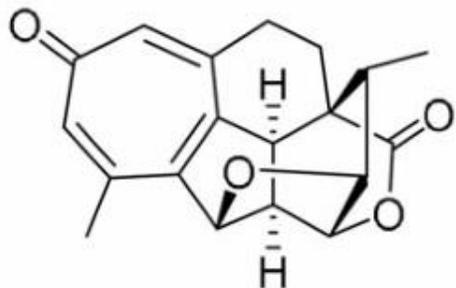


**Hongbin Zhai**

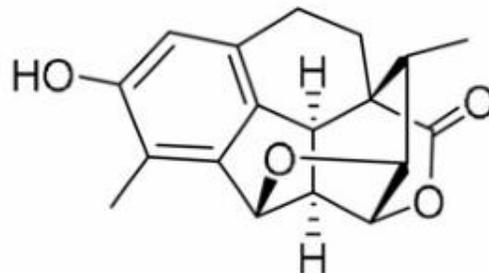
**经历：**

- 2015-至今** 教授，北京大学深圳研究生院化学生物学学院
- 2010-2015** 教授，兰州大学功能有机分子化学国家重点实验室
- 2000-2010** 教授，中国科学院上海有机化学研究所
- 1998-2000** 博士后，合作者： Henry Rapoport教授，加州大学伯克利分校
- 1996-1997** 博士后，合作者： Albert Soloway教授，俄亥俄州立大学
- 1988-1995** 博士，有机化学，俄亥俄州立大学
- 1985-1987** 硕士，分析化学，北京协和医学院
- 1981-1984** 学士，应用化学，北京大学

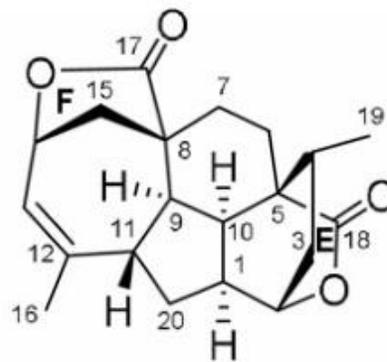
## The separation and unique structure



harringtonolide



cephanolide A



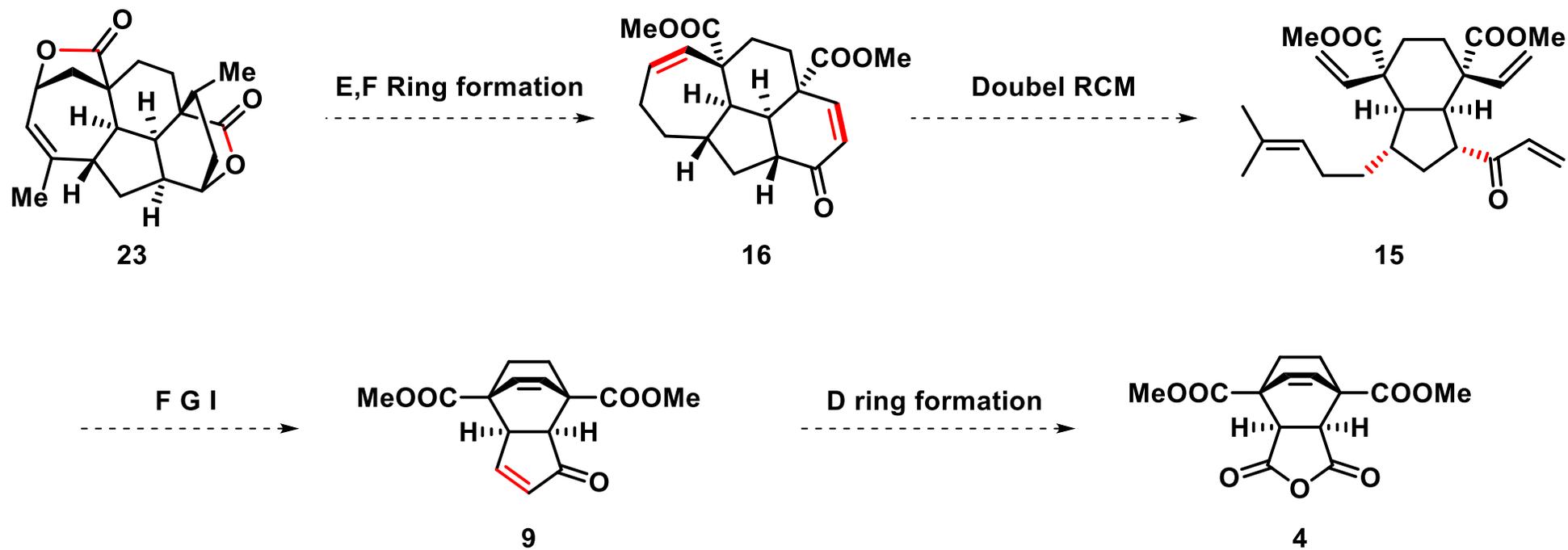
mannolide C



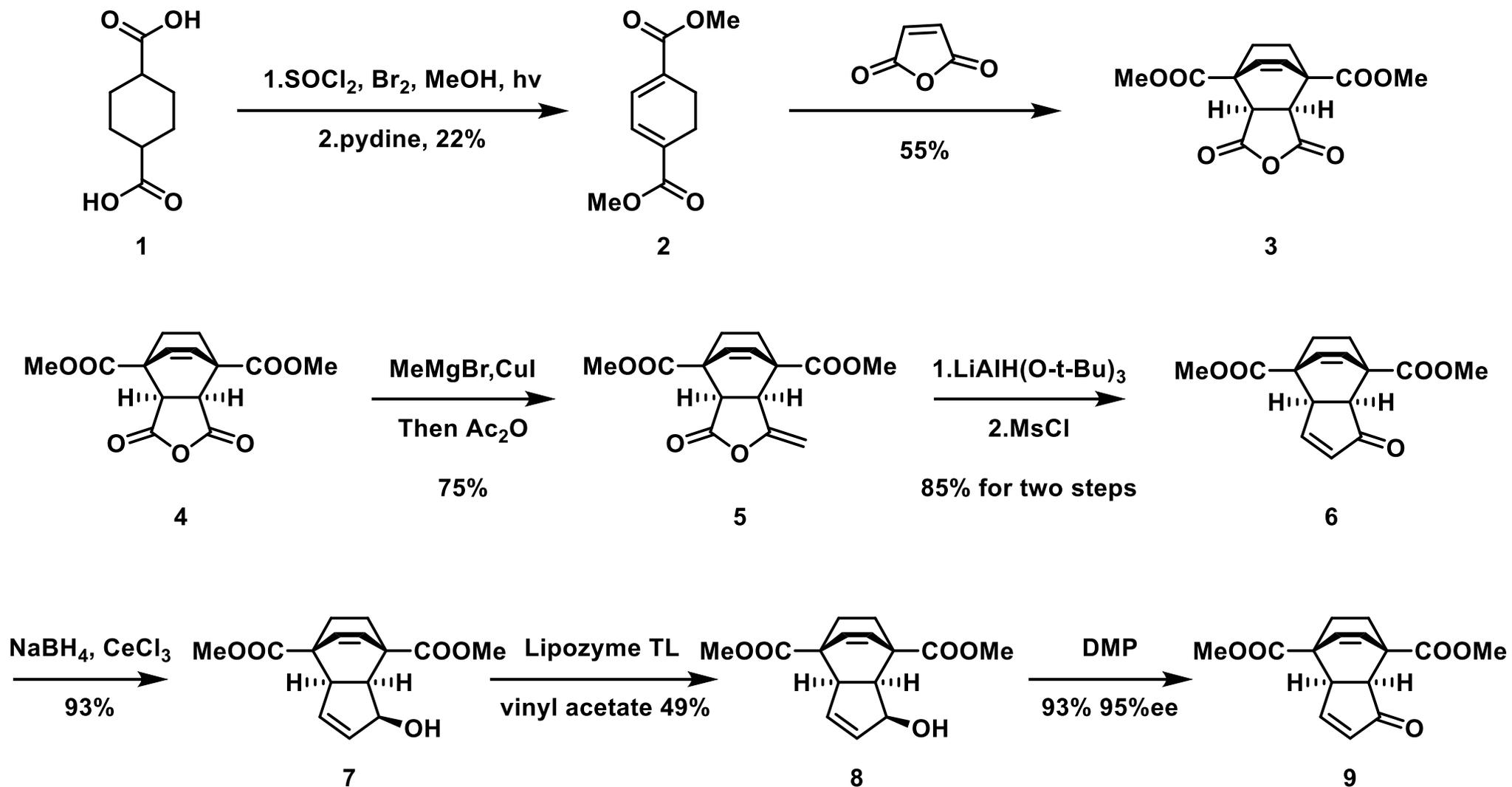
粗榧

- 中国科学院上海药物研究所岳建民院士课题组从生长在西双版纳的粗榧类植物枝干和叶子中首次分离
- 属三尖杉二萜天然产物，被认为是harringtonolide型降二萜和cephanolide型降二萜的生源前体
- 复杂六环结构，一个高张力全碳[7/6/6/5]四环骨架、一个六元内酯和一个五元内酯；
- 共9个手性中心，其中8个为连续的手性中心，2个为全碳季碳手性中心

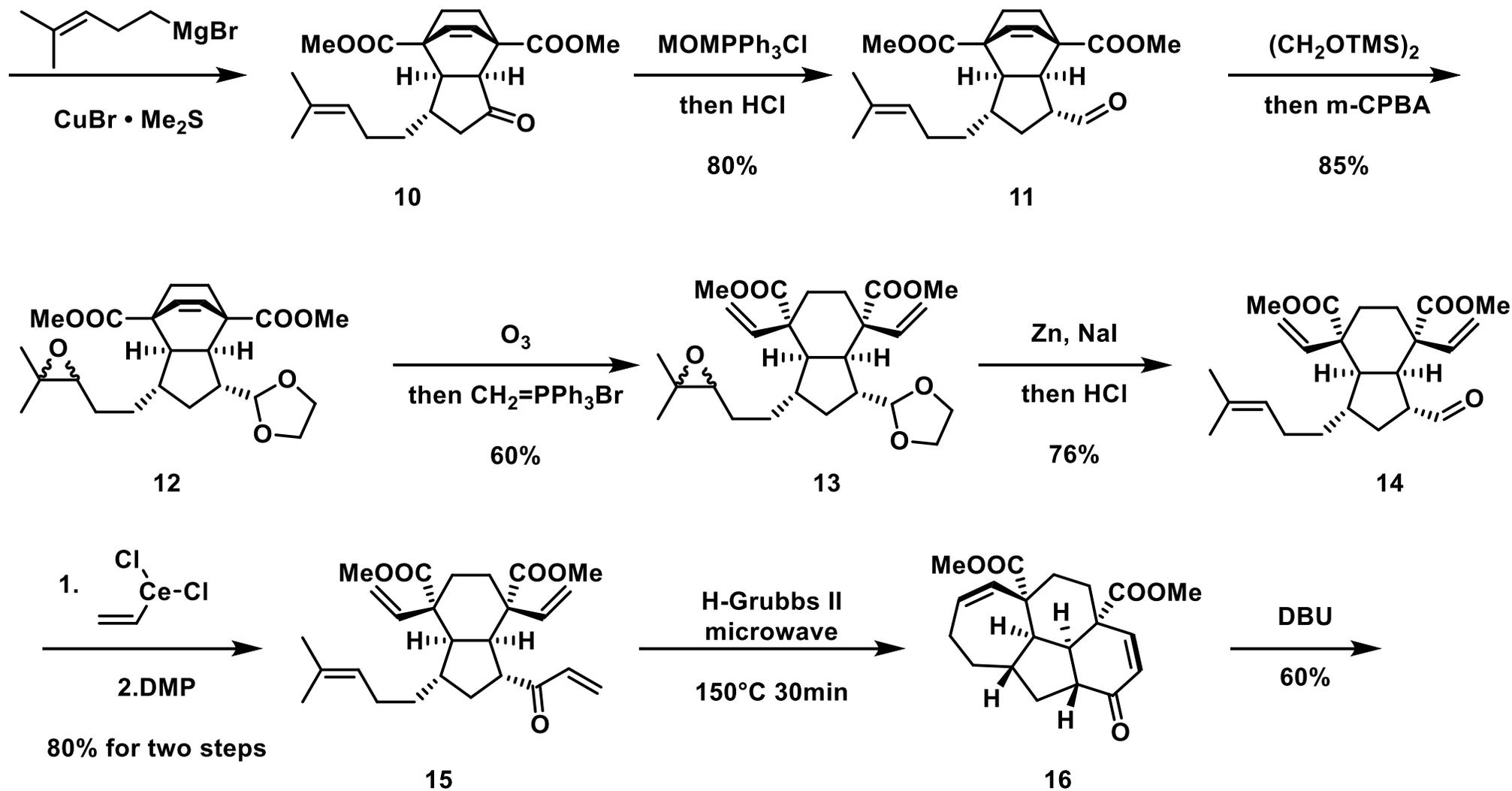
# Retrosynthetic Analysis



# Synthesis

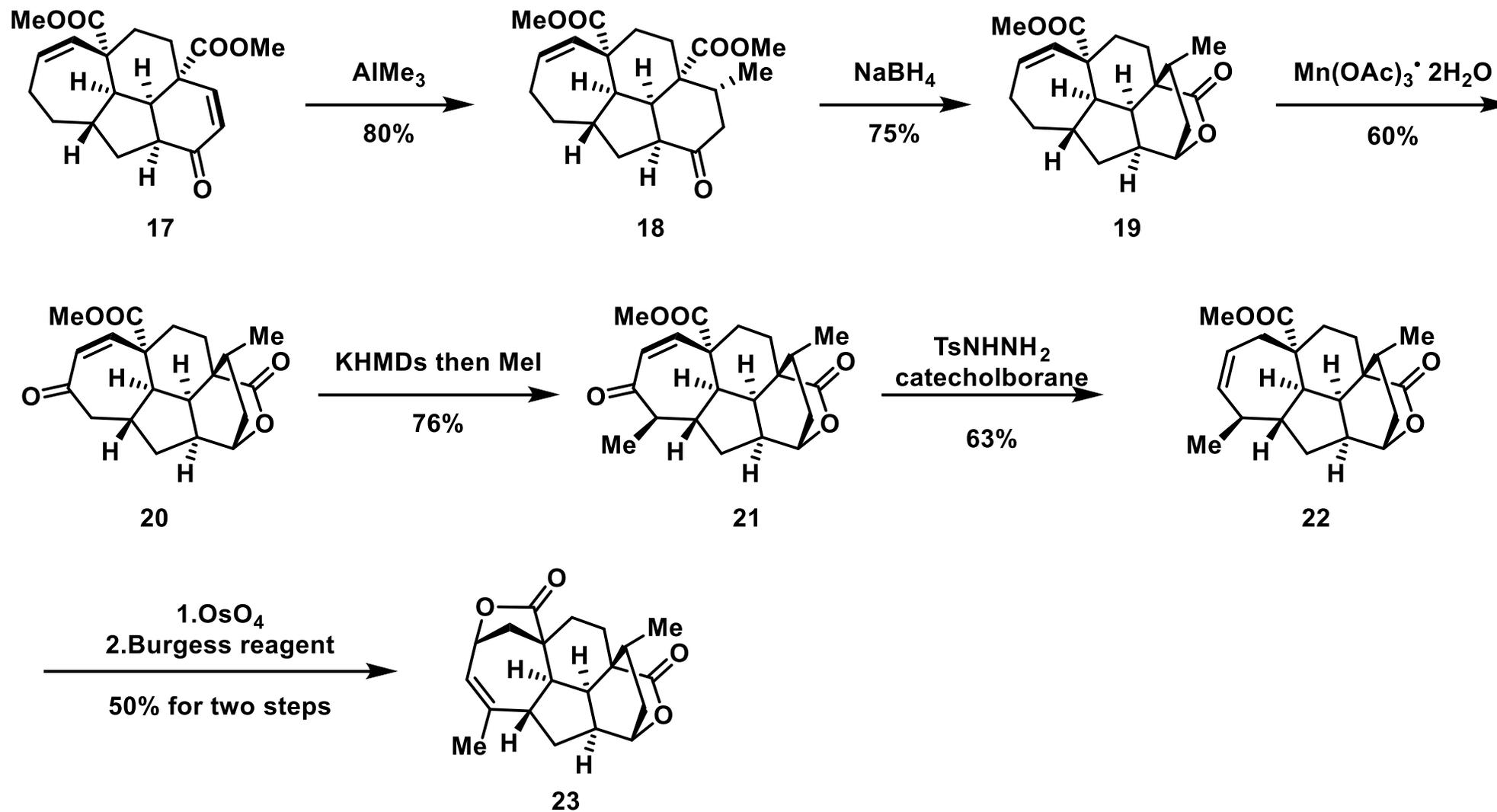


# Synthesis

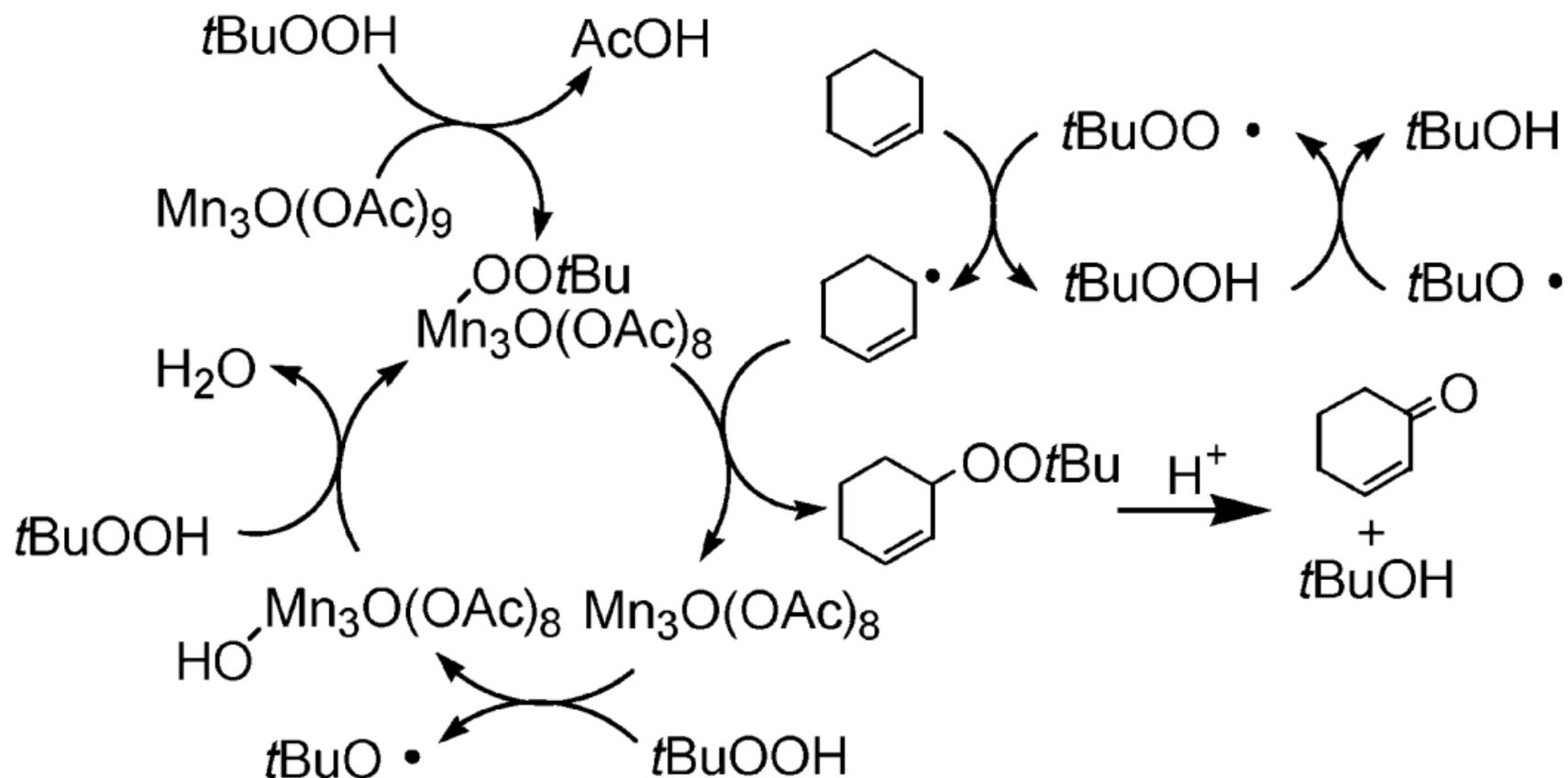


# Synthesis

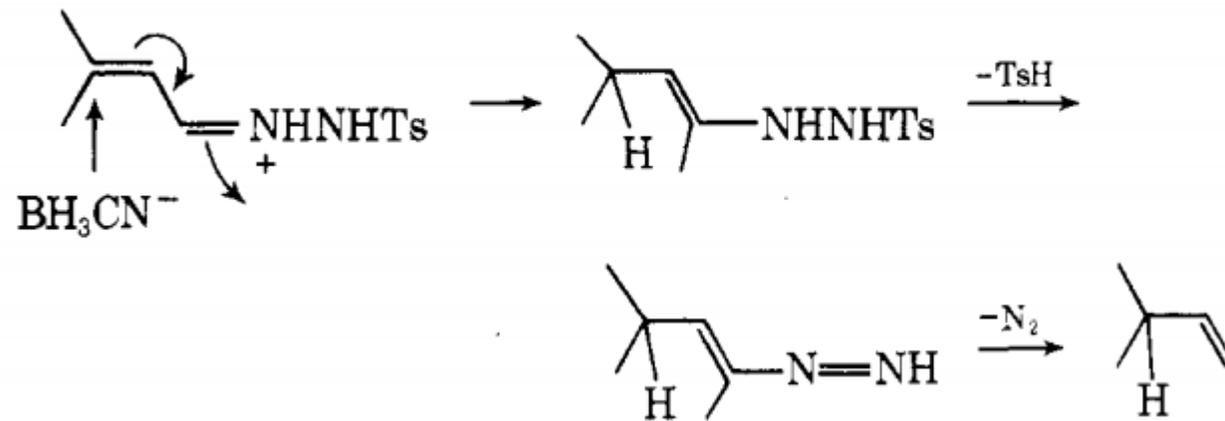
## 29 steps from cheap acid 1



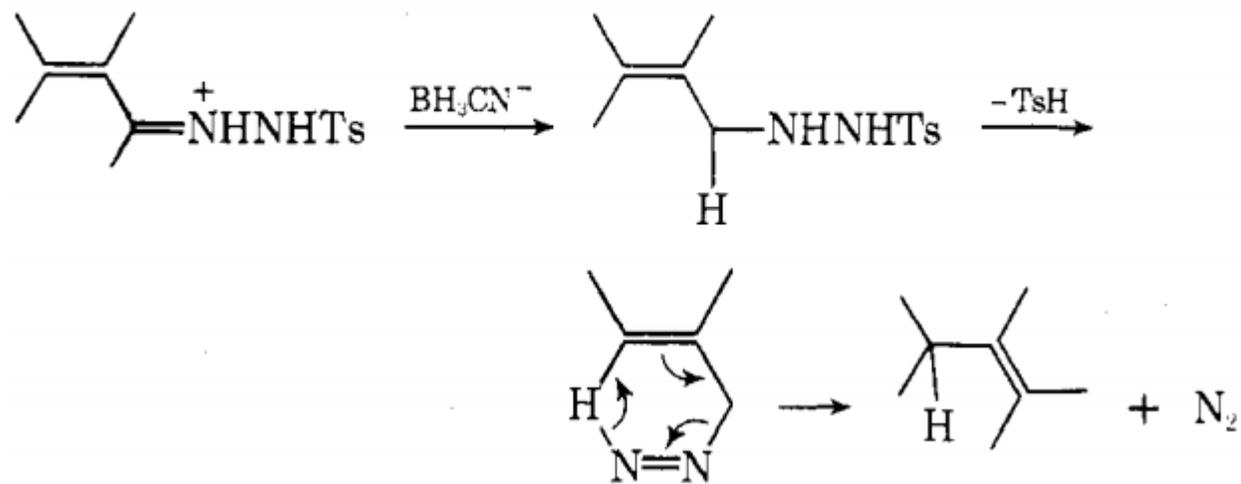
## Proposed Catalytic Cycle of Manganese(III) Acetate Catalyzed Allylic Oxidation



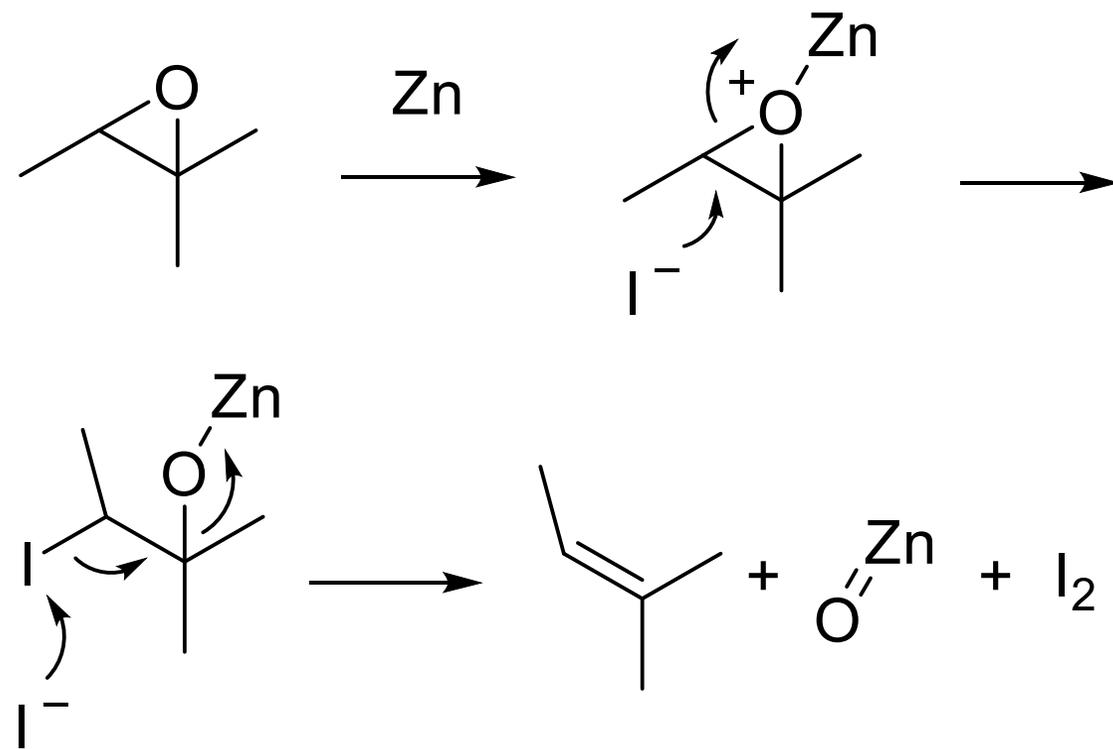
### Scheme I



### Scheme II



*J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 923



*J. Chem. Soc.* **1959**, 112-127.  
*Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 4107-4110.