

28H-pm02

多置換 2-メチレンシクロヘキサノンを与える触媒的連続反応
高須 清誠¹, ○田中 徹¹, 竹本 佳司¹ (¹京大院薬)

[目的] 2-メチレンシクロヘキサノンを含む化合物は、生理活性天然物や機能性有機分子の合成中間体として広く利用されている。今回我々は Diels-Alder 反応による六員環構築を伴って 2-メチレンシクロヘキサノン構造を一挙に得る合成法の開発を目的とした。即ち、3 位にアルコキシメチル基を有する 2-シロキシジエン **2** と求ジエン体 **1** の Diels-Alder 反応および、それに続く脱離反応を組み合わせることで、多置換 2-メチレンシクロヘキサノン化合物 **4** の触媒的合成法の検討を行った。

[結果] Baylis-Hillman 付加体から容易に合成できる **2** を、触媒量のトリフルリクイミド (Tf₂NH) 存在下 α,β-不飽和カルボニル化合物 **1** と反応させたところ、目的とする **4** が単一の異性体として得られた。反応機構を調べた結果、Tf₂NH は最初の Diels-Alder 反応も二段階目の脱離反応もそれぞれ独立に活性化していることが明らかとなった。反応の条件や脱離基の検討や基質一般性に関して詳細に発表する。

