

30F-am05

超強酸触媒によるメチルフェネチルカルバメートの活性化と分子内環化反応
黒内 寛明¹, 河本 恭子¹, 辻 俊之¹, 杉本 浩通¹, 中村 聡¹, 尾谷 優子¹,
○大和田 智彦¹(¹東大院薬)

【目的】我々は本研究において、強 Brønsted 酸によるメチルフェネチルカルバメート **1** からテトラヒドロイソキノロン **4** を与える反応を見出し、その基質一般性の検討と反応機構の解析を行った。カルバメートは酸中において Y 字型に非局在化した非常に安定な Y 型共役カチオン **2** を形成する。本反応においては安定な Y 型共役カチオンの活性化が起き、芳香環と Friedel-Crafts 型の反応を起こすと考えられる。

【結果と考察】本反応においては R としてメチル基のような電子供与基を持つ芳香環のみならず、クロル基やフルオロ基などの電子吸引基を有する芳香環についても高い収率で環化生成物を与えた。また、ニトロ基やアンモニウム基などの非常に強い電子求引基を持つ基質についてはカルバメート部位が分解し、アミン **5** を与えた。また、本反応の反応機構を解析した結果、基質 **1** はその高い塩基性のためにトリフルオロ酢酸のような弱酸条件でも完全にプロトン化されているが、その条件では **4** 及び **5** への反応は全く起こらない。TFA よりも強い様々な酸度条件下の反応では、酸度上昇に対して大幅な速度の上昇が見られた。これは Y 型共役カチオンへの更なるプロトン化が律速段階である事を支持し、活性種として **3** のようなジカチオンの関与を示唆する。

