

29E02-am05S

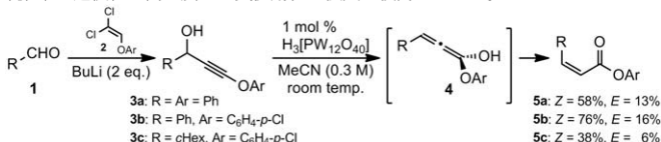
ヘテロポリ酸を用いるプロパルギルアルコールの水酸基 1,3- 転位反応： α,β -不飽和エステル化合物のZ選択的合成

江木 正浩¹, 川井 拓也¹, 梅村 めぐ美¹, 赤井 周司¹ (¹静岡県大薬)

【目的】我々は最近、ヘテロポリ酸を用いるプロパルギルアルコールの水酸基 1,3- 転位反応により、 α,β -不飽和ケトンの *E,Z*-両異性体の作り分けができることを見出した。すなわち、 $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ では *E* 体、 $Ag_3[PMo_{12}O_{40}]$ では *Z* 体を与える。¹⁾ 今回、本法の適応拡張を目指し、アセチレン末端に酸素官能基を有するプロパルギルアルコール **3** について検討を行った。

【結果】化合物 **2a** (Ar = Ph) と 2 当量の BuLi を反応後、**1a** (R = Ph) を加えて得たプロパルギルアルコール **3a** を用いて、本転位反応の条件検討を行った。その結果、MeCN 中、1 mol % の $H_3[PW_{12}O_{40}]$ を用いると反応は室温で進行し、対応する α,β -不飽和エステル **5a** を *Z* 優先的に与えた。さらに、アセチレン末端に *p*-ClC₆H₄O 基を持つ **3b** では収率が向上し、(*Z*)-**5b** が収率 76% で得られた。また、プロパルギル位にアルキル基を持つ **3c** でも、*Z* 選択的に **5c** を与えることが分かった。

【考察】(*Z*)-**5** を改めてヘテロポリ酸と反応させても (*E*)-**5** への異性化は見られず、生成物の立体化学は **4** のプロトン化における面選択性に依存することが分かった。現在、*Z* 選択性の向上及び基質汎用性の拡大を検討している。



1) Egi, M.; Umemura, M.; Kawai, T.; Akai, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, early view.