

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		複雑化合物の直截官能基化を指向したケトンから高活性ジエンへの新奇変換反応の創出			
研究テーマ (欧文) AZ		Novel Transformation of Ketones into Active Dienes Directed by Straightforward Functionalization of Complex Molecules			
研究氏 代 表 者	カナ CC	姓) ミナミ	名) ヤスノリ	研究期間 B	2016 ~ 2018 年
	漢字 CB	南	安規	報告年度 YR	2018 年
	ローマ字 CZ	Minami	Yasunori	研究機関名	中央大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		中央大学 研究開発機構・機構准教授			
概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)					
<p>ブタジエンなどのポリエンは有機合成においてもっとも重要な反応基質であるとともに、天然物および生物活性物質に見られる最重要骨格の一つである。なかでも、酸素、または窒素官能基を有するブタジエン類は極めて高い反応性を有しており、有機合成に汎用されている。その一方で、天然物などに官能基化ジエンを直截導入すること、また多様な炭素骨格を有する官能基化ジエンの合成は、既存法ではきわめて困難であった。</p> <p>本研究では、パラジウム触媒とシリルエチルエーテルを用いることによって、入手容易なメチルケトンから一挙に高度に官能基化された 1-シロキシ-3-オキシ-1,3-ブタジエンを合成することに成功した。まず、反応性を適切に制御した 3,5-キシリル-トリイソプロピルシリルエチルエーテルを小過剰量用いて、アセトフェノンとの反応をパラジウム(0)錯体とトリシクロヘキシルホスフィン配位子、助触媒の <i>p</i>-クレゾール存在下で行うと、期待した含酸素高反応性ジエンを収率よく得ることに成功した。本反応はグラムスケールで生成物を得ることができるため、大量合成に対応できる。得られたジエン体は酸性条件下、また空气中で不安定であったが、C18 逆層カラムクロマトグラフィーにより安全に単離することに成功し、-20 °C 下で安全に保存できることも突き止めた。アセトフェノン以外にもアセトンなど多くの単純メチルケトン類から、対応する炭素骨格を有する高反応性ブタジエン類を合成することに成功した。</p> <p>得られたジエン体は、既知のブタジエン類と同様に多くの求ジエン体との[4+2]付加環化反応が進行した。とくに、本生成物の独特な立体環境から、通常の <i>endo</i> 体ではなく <i>exo</i> 体が得られた。これは、従来の高反応ジエン類と相補的に扱えることを示している。環化生成物に残存するアルキン由来の酸素官能基は、酸性条件下で処理することにより、容易に除去できた。これにより、多彩な有機環状化合物をメチルケトンから簡便に合成できることが示された。</p>					
キーワード FA	アルキン	ジエン	付加反応	パラジウム	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Synthesis of 1-Substituted 1,3-Dioxybuta-1,3-dienes by Palladium-catalyzed Addition of Methyl Ketones to an Aryl Silylethynyl Ether							
	著者名 <sup>GA</sup>	Yasunori Minami, Yuta Noguchi, Mayu Yamada, Chisato Tsuruoka, Yuki Furuya, Tamejiro Hiyama	雑誌名 <sup>GC</sup>	Chemistry Letters					
	ページ <sup>GF</sup>	1288-1291	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	8	巻号 <sup>GD</sup>	47
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>								
	著者名 <sup>GA</sup>		雑誌名 <sup>GC</sup>						
	ページ <sup>GF</sup>	~	発行年 <sup>GE</sup>					巻号 <sup>GD</sup>	
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>								
	著者名 <sup>GA</sup>		雑誌名 <sup>GC</sup>						
	ページ <sup>GF</sup>	~	発行年 <sup>GE</sup>					巻号 <sup>GD</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	

欧文概要<sup>EZ</sup>

Conjugated dienes are useful substrates for various reactions such as the Diels-Alder reaction and related cycloaddition reactions. Especially, highly reactive 1,3-dioxy-functionalized 1,3-dienes such as Danishefsky-Kitahara diene and Brassard diene are easily converted into many (hetero)cycles. Although these types of dienes are accessible by various methods, it has remained rather difficult to construct the carbon frameworks containing such a labile polyoxy functional group and introduce the reactive diene functionality to complex molecules.

Herein we demonstrated a novel and straightforward synthetic method for 1,3-dioxybuta-1,3-dienes. The key transformation is an addition reaction of methyl ketones to triisopropylsilylethynyl 3,5-xylyl ether using a palladium(0) catalyst. Gram-scale synthesis of the diene was successful. The present methodology allows to start with not only acetophenone and its derivatives but also protected acetovanillone and simple acetone, leading to various 1-substituted 1,3-dioxybuta-1,3-dienes, which are carefully isolated by reversed-phase column chromatography and applied to the Diels-Alder reaction with dienophiles to give 6-membered carbo- and heterocycles. This cycloaddition proceeds mainly in an *exo*-selectivity owing to the steric repulsion, showing that the present dienes is alternative to previous oxyfunctionalized dienes. One-pot procedure of the diene synthesis and cycloaddition is conveniently carried out without loss of the relatively unstable diene intermediates. The Diels-Alder adduct was converted under an aqueous acidic conditions into a cyclic enone via the elimination of both xylyl and OTIPS groups.