

1-アリールアリルアルコールとアルキルカリウム塩基から生じるホモエノラート等価体の反応

(岐阜大工) ○林 陸生・崔 允寛・安藤 香織

Reactions of Potassium Homoenolate Equivalents Generated from 1-Arylallylic Alcohols and KCH_2TMS (*Faculty of Engineering, Gifu University*) ○Rikuo Hayashi, Masahiro Sai, Kaori Ando

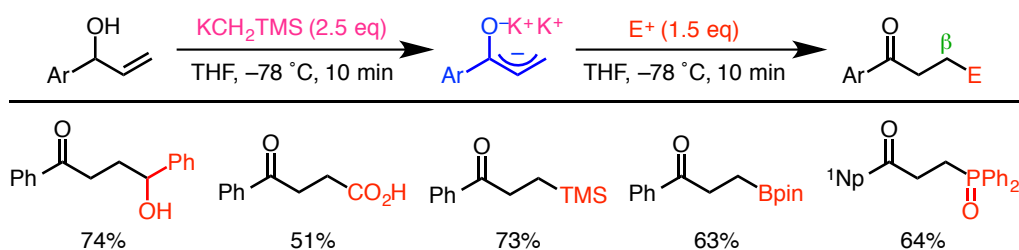
Homoenolates are important nucleophiles for the synthesis of β -functionalized carbonyl compounds. However, few studies have been reported on the facile preparation of metal homoenolates from readily available precursors. Thus, we focused on the use of allylic alcohols as homoenolate precursors. Treatment of allylic alcohols with an alkylpotassium base generated the corresponding dianions through abstraction of the OH proton and the hydrogen atom at the C1 position. The dianions served as potassium homoenolate equivalents to react with various electrophiles, enabling the formation of β -functionalized ketones that were difficult to prepare using classical methods.

Allylic alcohols were treated with (trimethylsilyl)methylpotassium (2.5 eq) in tetrahydrofuran at -78°C for 10 min and subsequently reacted with various electrophiles to afford the desired β -functionalized ketones in good yields.

Keywords : Potassium; Allylic Alcohols; Dianions; Homoenolates

ホモエノラートは β 位が修飾されたカルボニル化合物を合成するための重要な求核剤である。しかしながら、金属ホモエノラートを入手容易な前駆体から簡便に調製する手法はこれまであまり報告されていない¹⁾。そこで我々はホモエノラート前駆体として新たにアリルアルコールに注目した。アリルアルコールに超強塩基であるアルキルカリウムを作用させると、ヒドロキシ基のプロトンおよび酸素原子に隣接する C1 位の水素原子が引き抜かれ、対応するジアニオンが生じる。このジアニオンはホモエノラート等価体であるため様々な求電子剤と反応し、従来手法では合成困難な β 位が官能基化されたケトンを合成することができる。

アリルアルコールと 2.5 当量の(トリメチルシリル)メチルカリウムをテトラヒドロフラン溶媒中 -78°C で 10 分間反応させた後、様々な求電子剤 (E^+) を加えると、目的とする β 位が選択的に修飾されたケトンが良好な収率で得られた。



1) E. Nakamura, I. Kuwajima, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7360.