

ニトリアルケンの多様な反応性を活かした環化付加反応による多官能化合物の合成

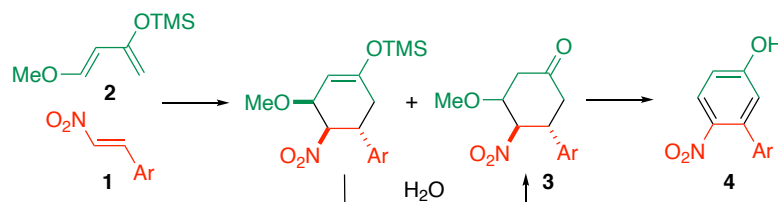
(高知工科大環境理工) ○濱田 拓実・西脇 永敏

Synthesis of multiply functionalized compounds via cycloaddition using versatile reactivities of nitroalkene (School of Environmental Science and Engineering, Kochi University of Technology) ○Takumi Hamda・Nagatoshi Nishiwaki

A nitro group serves as a good leaving group besides as a strongly electron-withdrawing group. In this study, a new synthetic method for polyfunctionalized compounds using a combination of the above-mentioned properties. When β -nitrostyrenes was allowed to react with Danishefsky diene, the Diels-Alder reaction proceeded to afford the polyfunctionalized cyclohexanones, which was readily converted to 3-arylated 4-nitrophenols upon treatment with iodine. In the case of more reactive α -nitrocinnamate, less reactive dienes such as 2,3-dimethyl-1,3-butadiene could be used leading to the corresponding cycloadducts in high yields, respectively. This reaction efficiently proceeded regardless of the electronic property of the substituent on the benzene ring.

Keywords : Diels-Alder reaction; arylated nitroalkene; nitrophenol; nitrous acid

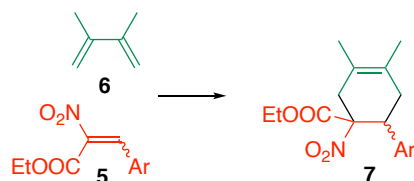
ニトロ基は、強い電子求引性と容易な脱離性を併せ持つことから合成化学的に重要な官能基の1つである。私達はこれらの特性を組み合わせた新しい合成手法の開発を展開している。本研究では、その一環としてニトリアルケンの Diels-Alder 反応により多官能化合物の合成を検討した。



まず、 β -ニトロスチレン **1** に対して Danishefsky ジエン **2** を作用させたところ、シクロヘキサノン誘導体 **3** を經由して 4-ニトロフェノール骨格の **3**

位をアリール化できることを明らかにした。得られた骨格は、従来法では入手が困難であり、合成化学的な有用性は高いが、ジエン **2** に限定されているという制限が見られた。

この問題を解決するために、より電子不足な α -ニトロ桂皮酸エチル **5** を用いて本法の汎用化を図った。**5a** と 2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン **6** を封管中で加熱したところ、少量ながら環化付加体 **7a** が得られることを明らかにした。反応条件について種々の検討を行った結果、ジエン **6** を 5 当量用い、180 °C で 2 時間マイクロ波加熱するのが最適であり、定量的に **7a** を得ることに成功した。また、ベンゼン環上に置換基を導入した基質 **5b** や **5c** を用いて、同条件下で反応を行なったところ、置換基の電子的性質に関係なく反応が効率よく進行し、対応する環化付加体 **7b** や **7c** を与えることを



Ar		Yield/%
<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	a	quant.
<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	b	72
<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄	c	95

明らかにした。

さらに、得られた環化付加体 **7** の化学変換についても検討を行なったので、併せて報告する。