

β,β -二置換 α,β -不飽和チオエステルの α -ホルミル化

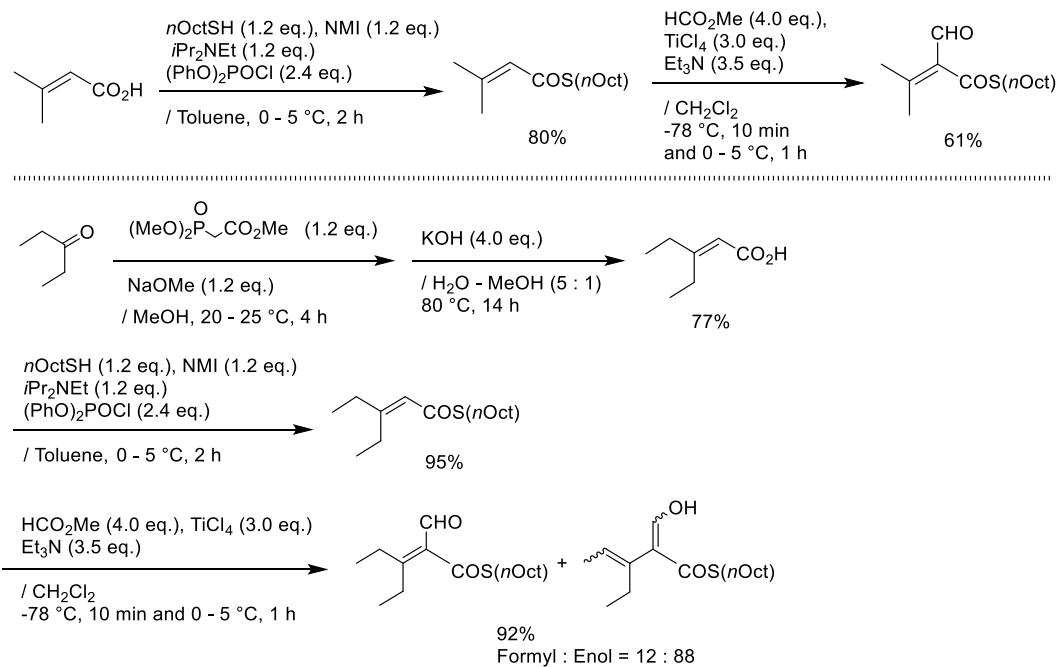
(関学大院理工) ○福永 鳩馬・山口 祥代・森山 瑞希・田辺 陽

α -Formylation of α,β -unsaturated thioesters ○Soma Fukunaga, Sachiyo Yamaguchi, Mizuki Moriyama, Yoo Tanabe

Synthesis of α,β -unsaturated α -formyl thioesters bearing three distinctive functional groups (double bond, thioester, aldehyde) have been developed utilizing Ti-Claisen condensation. Compared with the esters, thioesters have several advantages regarding higher reactivities, flexible functional transformations, etc. The obtained products are promising candidates for key synthetic building blocks. Despite the utility, no report has appeared on the direct α -formylation method of the α,β -unsaturated not only esters but also thioester. Herein, we present Ti-Claisen condensation (α -formylation) of α,β -unsaturated thioesters using commercially available reagents under accessible conditions.

Keywords : α,β -unsaturated thioester, α -formylation, Ti-Claisen condensation

β,β -二置換 α,β -不飽和チオエステルの直接ホルミル化はこれまで報告されていない。シンプルな化合物に二重結合、チオエステル、アルデヒドと三つの異なる官能基を有しており、またエステルに比べチオエステルは反応性が高く、特異な官能基変換が期待できるため、有機合成上有用と考えられる。今回、当研究室のチオエステル化法¹⁾を利用して、さらにはエステルを基質とした反応と同様に、Ti-Claisen 縮合（ α -ホルミル化）²⁾を適用すると簡便に β,β -二置換 α,β -不飽和チオエステルが合成できることを見出した。



1) a) *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1209-1214. b) *Tetrahedron* **2007**, *63*, 12071-12080.

2) a) *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4258 – 4261. b) *Org. Synth.* **2016**, *93*, 286-305.