光化学的[2+2]環化付加反応を経由する四級炭素中心の構築方法の 開発

(岐阜薬大1) 〇外川 愛樹1・山口 英士1・伊藤 彰近1

Development of a method for the construction of quaternary carbon centers via photochemical [2+2] cycloaddition reactions (¹Gifu Pharmaceutical University)

O¹Aiki Sotokawa, ¹Eiji Yamaguchi, ¹Akichika Itoh

Although p-quinone methides are known as a highly reactive intermediates, their useful synthetic methods are not well developed. On the other hand, our laboratory developed that quinone methides can be synthesized by the Paternò-Büchi reaction of benzoquinones with alkynes and the subsequent rearrangement by Lewis acidic condition. In addition, a new quaternary carbon center is synthesized by reaction with nucleophile such as alcohol in situ.

Therefore, we hypothesized and considered a useful reaction that could be adapted to nucleophiles such as amines. As a result, we could synthesize the desired compounds in moderate to high yields.

Keywords: Quinone methide; Paternò-Büchi reaction; Three-component coupling reaction

p-キノンメチドは反応性の高い合成中間体であり、有機合成化学において重要なビルディングブロックの一つである。一方で、その高い反応性により容易に分解反応を起こすため、その有用な合成方法はあまり知られておらず、キノンメチド類の温和かつ簡便な合成方法の開発は未だ望まれている。このような背景の中、当研究室ではベンゾキノンとアルキン類との Paternò-Büchi 反応とその後の転位反応により p-キノンメチドを合成可能であることを明らかにしている。また、合成したキノンメチドを系中でアルコールなどの求核剤と反応させることで、4級炭素中心を有する化合物に変換できることも見出している。

そこで、本反応をアミン類などの求核剤にも適用できればより有用な反応となるのではないかと考え検討を行った。その結果、中~高収率で対応する目的物を合成することに成功した。