

β-ジケトンに対する γ 位選択的アルドール縮合

(富山大院理工¹・富山大工²) ○杉原 匡祐¹・田中 亜希²・阿部 仁¹

γ-Selective Aldol Condensation Using β-Diketones (¹*Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama*, ²*Faculty of Engineering, University of Toyama*) ○ Kyosuke Sugihara,¹ Aki Tanaka,² Hitoshi Abe¹

The α-proton which is adjacent to two carbonyl groups in β-diketone, referred as to active methylene, has high acidity, and can be easily deprotonated by weak bases. Then, the resulting anion reacts with electrophiles affording α-substituted products. On the other hand, the γ-proton of β-diketones is less acidic than the α-proton, therefore, if two equivalents of a strong base such as LDA are used, the dianion species will be formed and react with electrophiles only at the γ-position. However, this method is not suitable for industrial use because of employing the strong base. In this study, toward the end to obtain the β-diketones which are substituted only at their γ-position, we planned aldol condensation under milder conditions by a functional group manipulation. The product was converted into β-diketone, which finally succeeded in the aldol reaction at the γ-position of β-diketone in moderate yields.

Keywords : β-Diketones, γ-Selective, Aldol Condensation, Functional Group Manipulation

β-ジケトン化合物の α 位は酸性度が高いことから比較的弱い塩基を用いて脱プロトン化を行うことができ、生じたエノラートが求電子剤と反応することで α 位へ置換基導入が行える。一方で LDA などの強塩基を 2 等量用いるとジアニオンが形成し、反応性の高い γ 位が求電子剤と反応することで β-ジケトン化合物の γ 位への置換基導入を行うことができる¹⁾。しかしながら強塩基を用いることからこの方法は工業利用や大量合成には適していない。そこで我々は、強塩基を用いない温和な条件下で γ 位に置換基が導入された β-ジケトン化合物の合成を試みた。

本研究ではアセチルアセトンの β-ジケトン部分の官能基変換を行うことで強塩基を用いずにアルドール縮合を進行させ、アルドール縮合終了後に再び β-ジケトンに変換した (Figure 1)。最終的に γ 位に置換基が導入された様々な β-ジケトン化合物が中程度の収率で得られた。

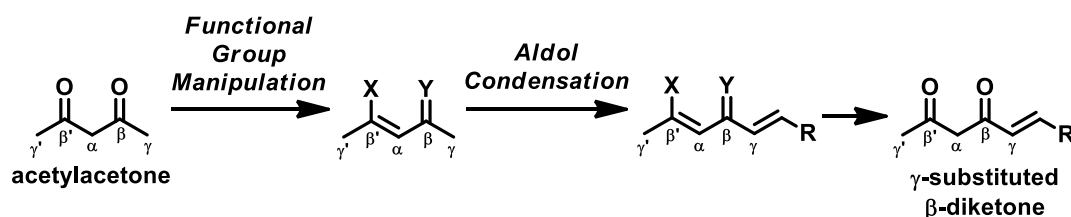


Figure 1. γ-Selective aldol condensation of β-diketones

1) Kel'in, A. V.; Mioli, A. *Curr. Chem. Org.* **2003**, 7, 1855.