

4-ペンテン-1-オール類の末端選択的な分子内環化による 3-ヒドロキシテトラヒドロピラン類の合成

(奈良女大理) ○岩波 綾香・小森 咲・片岡 靖隆・浦 康之

Synthesis of 3-hydroxytetrahydropyrans by terminal-selective intramolecular cyclization of 4-penten-1-ols (*Faculty of Science, Nara Women's University*) ○Ayaka Iwanami, Saki Komori, Yasutaka Kataoka, Yasuyuki Ura

Tetrahydropyran framework is a ubiquitous structure often found in natural products and bioactive compounds. Intramolecular cyclization of alkenols is one of the synthetic methods for tetrahydropyrans. Here we disclose the terminal-selective intramolecular cyclization and hydroxylation of 4-methyl-4-penten-1-ols, affording 3-hydroxy-3-methyltetrahydropyrans in good to high yields by using $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ as a catalyst and *n*-butyl nitrite and *p*-benzoquinone as additives in $\text{H}_2\text{O}/t\text{-BuOH}$ under an O_2 atmosphere. The absence of the Pd complex or *n*-butyl nitrite did not furnish the desired product. Slow addition of the alkenols efficiently suppressed side reactions to increase the product yields. In this reaction, the intramolecular nucleophilic attack of the hydroxy group on the terminal carbon of the coordinated alkene moiety would be a key step. Subsequent β -H elimination, nucleophilic attack of water on the coordinated alkene moiety, and reductive elimination would afford the product.

Keywords : palladium; alkyl nitrite; oxygen; 1,1-disubstituted alkenes; tetrahydropyrans

テトラヒドロピラン骨格は天然物および生理活性物質によくみられる構造である。テトラヒドロピラン類の合成法の一つとして、アルケノールの分子内環化反応が挙げられる。本研究では、酸素雰囲気下、水/*t*-ブチルアルコール混合溶媒中、触媒として $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ 、添加剤として亜硝酸-*n*-ブチルおよび *p*-ベンゾキノンを用いることにより、4-メチル-4-ペンテン-1-オール類からの末端選択的な分子内環化およびヒドロキシ化が進行し、3-ヒドロキシ-3-メチルテトラヒドロピラン類が良好な収率で得られることを見出した。パラジウム錯体または亜硝酸-*n*-ブチル非存在下では目的生成物は得られなかった。また、アルケノールを反応溶液に徐々に加えることによって副反応が抑制され、生成物の収率が向上した。本反応では、パラジウムに配位したアルケン部位の末端炭素へのヒドロキシ基の分子内求核攻撃が鍵段階であると考えられ、続く β -水素脱離、配位アルケン部位への水の求核攻撃、および還元的脱離を経て生成物が得られると推定される。

