

α -ブロモスチレン修飾フマル酸アミドの分子内 Diels-Alder 反応によるナフタレン誘導体の合成

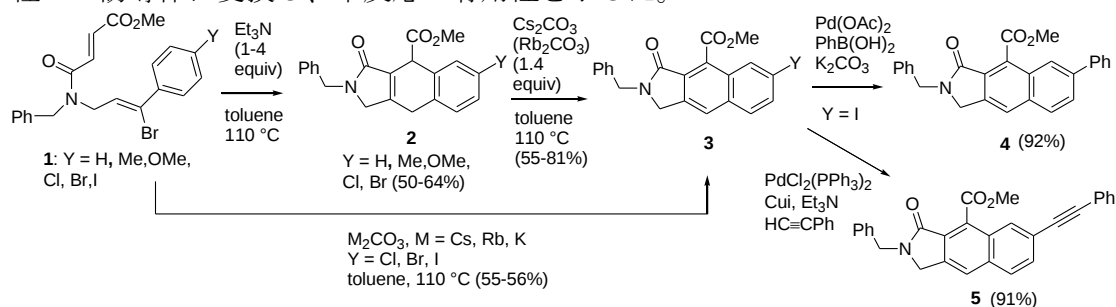
(奈良教育大学¹・阪府大院工²・奈良先端科学技術大学院大学³) ○王 智超²・山崎 祥子¹・小川 昭弥², 森本 積³

Intramolecular Diels-Alder Reactions of α -Bromostyrene-functionalized Fumarate Derivatives Leading to 1,4-Dihydronaphthalenes and Naphthalenes (¹Nara University of Education, ²Osaka Prefecture Univ., ³Nara Institute of Science and Technology) ○Zhichao Wang,² Shoko Yamazaki,¹ Akiya Ogawa,² Tsumoru Morimoto³

Intramolecular Diels-Alder reactions of α -bromostyrene-functionalized amides of monomethyl fumarate were examined. Thermal reactions of the amide with Et₃N in toluene at 110 °C gave 1,4-dihydronaphthalene derivatives in 50-64% yields, involving Diels-Alder/dehydrobromination/proton shift. On the other hand, the amides with halogen substituents on benzene ring in toluene at 110 °C in the presence of alkali metal carbonate undergo further dehydrogenation to give the naphthalenes in 55-81% yields. Dehydrogenation of various 1,4-dihydronaphthalenes with cesium or rubidium carbonate in toluene at 110 °C gave naphthalene derivatives. The retardation of the reaction by TEMPO and DFT calculations suggest radical mechanism caused by intervention of molecular oxygen.

Keywords : Intramolecular Diels-Alder reaction; Bromostyrene derivative; Unsaturated carboxamide; Naphthalene derivative; Dehydrogenation

分子内 Diels-Alder 反応は 1 工程で多環性化合物を与える有用な反応である。本研究では α -ブロモスチレン部分をジエン成分として利用した分子内 Diels-Alder 反応でナフタレン誘導体を合成した。 α -ブロモスチレン修飾フマル酸アミド **1** をトルエン中 110 °C で加熱したところ、種々の三環性化合物が得られた。Et₃N 存在下で Diels-Alder/脱 HBr/プロトン移動により、1,4-ジヒドロナフタレン **2** が得られた(Scheme 1)。K,Rb,Cs 炭酸塩存在下では、芳香環上の置換基がハロゲンのとき、さらに脱水素を伴いナフタレン誘導体 **3** が得られた。種々の 1,4-ジヒドロナフタレン **2** の Cs₂CO₃(又は Rb₂CO₃)との 110 °C での加熱でもナフタレン誘導体 **3** が得られた。脱水素の反応機構について、TEMPO 存在下で反応がやや遅くなる結果や DFT 計算により、微量の酸素によるラジカル反応と考察している。ハロゲン置換基は Pd クロスカップリングで種々の誘導体に変換し、本反応の有用性を示した。



Scheme 1