

## 2 位にアルキル基とヘテロアリール基を有する 1,3-シクロペンタジオン誘導体の合成

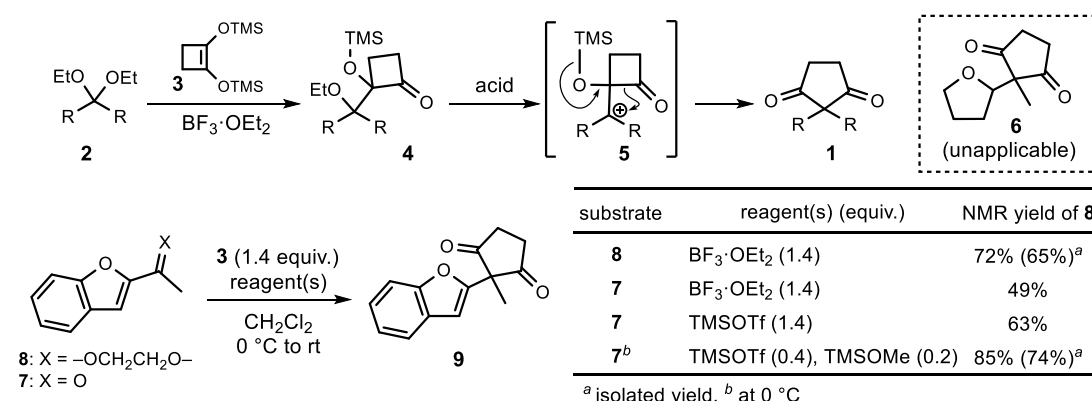
(北大理<sup>1</sup>・北大院総化<sup>2</sup>・北大院理<sup>3</sup>)○尾添 祐介<sup>1</sup>・加藤 蘭丸<sup>2</sup>・池内 和忠<sup>3</sup>・谷野 圭持<sup>3</sup>  
 Synthesis of 1,3-cyclopentadiones with an alkyl and a heteroaryl group at the C-2 position  
 (<sup>1</sup>Undergraduate School of Science, Hokkaido University, <sup>2</sup>Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, <sup>3</sup>Faculty of Science, Hokkaido University)  
 ○Yusuke Ozoe,<sup>1</sup> Ranmaru Kato,<sup>2</sup> Kazutada Ikeuchi,<sup>3</sup> Keiji Tanino<sup>3</sup>

2,2-Disubstituted-1,3-cyclopentanediones are versatile building blocks for natural product synthesis. This type of compounds can be prepared from ketone acetals via a Mukaiyama aldol reaction with 1,2-bis(trimethylsilyloxy)-1-cyclobutene followed by ring expansion of the resulting cyclobutanone derivatives.<sup>1</sup> However, this method can scarcely be applied to the synthesis of 1,3-cyclopentanediones which have a 1-oxygenated alkyl group as a substituent at the 2-position. Here, we report the synthesis of 1,3-cyclopentanediones with an alkyl group and a 2-furanyl moiety at the 2-position via modification of the known protocol.

**Keywords :** 1,3-cyclopentadione; semi-pinacol rearrangement; 2-acetylfuran

2,2-二置換-1,3-シクロペンタジオン誘導体 **1** は天然物合成の有用なビルディングブロックである。その合成法として、ケタール **2** と 4 員環ビスシリルエノールエーテル **3** の向山アルドール反応で得られる付加体 **4** の、酸性条件での環拡大反応が知られている<sup>1</sup>。この環拡大はカチオン **5** を経由するセミピナコール転位であるが、電子供与性の酸素官能基を側鎖上に有する場合は副反応が起こり、**6** のような化合物が得難いという欠点があった。今回、基質として 2-アシルフラン誘導体を用いることで、この問題を解決したので報告する。

2-アセチルベンゾフラン (**7**) のアセタール体 **8** に **3** と BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> を作用させたところ、向山アルドール反応とセミピナコール転位が一挙に進行し、目的の 5 員環ジケトン **9** が NMR 収率 72%、単離収率 65% で得られた。本反応条件をケトン **7** に適用した場合にも **9** が中程度の収率で得られ、ルイス酸として TMSOTf を用いると **9** の収率は向上した。さらに、TMSOMe を併用することで、TMSOTf の使用量を低減しつつ好収率で目的物が得られることを見出した。現在、他のヘテロアリール環を含む基質への本反応の適用を試みている。



1) Nakamura E Kuwajima, K, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 961.