

[1,2]-Phospha-Brook 転位を利用した 2,2-二置換 2*H*-クロメンの合成

(東北大院理) ○近藤 梓・寺田 眞浩

Synthesis of 2,2-Disubstituted 2*H*-Chromenes Utilizing [1,2]-Phospha-Brook Rearrangement
(Graduate School of Science, Tohoku University) ○Azusa Kondoh, Masahiro Terada

2,2-Disubstituted 2*H*-chromenes are an important class of heterocyclic compounds, which are common structural motifs found in biologically active compounds as well as an array of photochromic compounds and are useful building blocks in organic synthesis. Thus, the development of efficient methods for the synthesis of 2,2-disubstituted 2*H*-chromenes is highly imperative. Herein we report a new efficient synthesis of 2,2-disubstituted 2*H*-chromenes utilizing the [1,2]-phospha-Brook rearrangement under Brønsted base catalysis. Treatment of 4*H*-chromen-4-ol having an ester moiety at the 2 position and a diethoxyphosphoryl group at the 4 position with chalcone derivatives in the presence of a catalytic amount of a Brønsted base resulted in the generation of carbanion through the [1,2]-phospha-Brook rearrangement and the subsequent addition to chalcone derivatives at the 2 position to provide 2,2-disubstituted 2*H*-chromene derivatives in good yields with high diastereoselectivities.

Keywords : Base Catalysis; Phospha-Brook Rearrangement; Addition Reaction; Chromenes; Organocatalysis

2,2-二置換 2*H*-クロメンは多くの生物活性物質やフォトクロミック化合物の基本骨格に含まれ、有機合成におけるビルディングブロックとしても利用される重要な含酸素複素環化合物である。これまでに様々な方法論に基づく合成法が開発されてきたが、2 位に導入可能な置換基はいまだ限られており、新たな合成法の開発が求められている。このような背景のもと、今回我々は [1,2]-phospha-Brook 転位を利用した 2,2-二置換 2*H*-クロメンの新たな合成法を設計した。すなわち、2 位に置換基を有する 4*H*-クロメン-4-オンを出発物質として用い、[1,2]-phospha-Brook 転位を利用して炭素アニオンを極性転換的に発生させ、生じたアニオンを適切な求電子剤で位置選択的に捕捉することによって、対応する 2,2-二置換 2*H*-クロメンが得られると考えた。検討の結果、2 位にエステル基を有する 4*H*-クロメン-4-オン **1** と亜リン酸ジエチルから調製した 4*H*-クロメン-4-オール **2** に対し、カルコン(**3**)存在下、触媒量の適切なブレンステッド塩基を作用させることで、対応する 2,2-二置換 2*H*-クロメン **4** が良好な収率かつ高いジアステレオ選択性で得られることを見いだした。

