

Julia-Kocienski 反応を用いる三置換ブロモアルケンの合成

(岐阜大工) ○小林諒大、大山育巳、安藤香織

Synthesis of trisubstituted bromoalkenes using the Julia-Kocienski reaction (*Faculty of Engineering, Gifu University*) ○Akihiro Kobayashi, Ikumi Oyama, Kaori Ando

The Julia-Kocienski reaction is known as a method for synthesizing (*E*)-disubstituted alkenes from heteroaryl sulfone and aldehyde. However, low yields or low stereoselectivity are common in the synthesis of trisubstituted alkenes. Since bromoalkenes can be converted to various alkenes by coupling reactions, they are important synthetic intermediates for bioactive compounds. In this study, various *N*-substituted tetrazole α -bromoalkyl sulfones **1** were synthesized and subjected to the Julia-Kocienski reaction with various aldehydes. When NaHMDS in DME was used as a base, trisubstituted bromoalkene **Z-2** was obtained from aromatic aldehydes with high *Z* selectivity and high yield. From aliphatic aldehydes, the selectivity of *Z:E* = 73: 27 to 23:77 is obtained depending on the reaction conditions, and it is possible to make a certain amount of *Z* isomer or *E* isomer.

Keywords : *the Julia-Kocienski reaction, trisubstituted bromoalkenes, stereoselective synthesis*

Julia-Kocienski 反応はヘテロアリールスルホンとアルデヒドから(*E*)-二置換アルケンを合成する方法として知られているが、三置換アルケンの合成では低収率あるいは低立体選択性が一般的である。ブロモアルケンはカップリング反応により立体保持で種々の置換基を持つアルケンへの変換が可能であるため、生理活性物質などの重要な合成原料となる。しかし三置換ブロモアルケンの合成でも、*E* 型と *Z* 型異性体のいずれかを立体選択的に合成する一般的な方法はまだ開発されていない。本研究では、種々の *N*-置換テトラゾール α -ブロモアルキルスルホン **1** を合成し種々のアルデヒドとの Julia-Kocienski 反応を行った。芳香族アルデヒドとの反応では DME 中 NaHMDS を塩基として用いると高い *Z* 選択性、高収率で三置換ブロモアルケン **Z-2** がえられた。芳香族アルデヒドとしては電子供与性、電子求引性置換基を持つものや、チオフェンやフランなどヘテロ芳香族アルデヒドにも適用可能であった。脂肪族アルデヒドとの反応では反応条件により *Z:E* = 73:27 ~ 23:77 の選択性となり、*Z* 異性体でも *E* 異性体でもある程度の作り分けは可能だが選択性の改善が必要である。

