

o-置換ベンズアルデヒドと活性メチレン化合物との連続的 Knoevenagel 縮合/環化反応

(奈良教育大学¹・奈良先端科学技術大学院大学²) ○片山 耕太郎¹・山崎 祥子¹・森本積²

Sequential Knoevenagel condensation/cyclization of *o*-substituted benzaldehydes and active methylene compounds (¹*Nara University of Education*, ²*Nara Institute of Science and Technology*) ○Kohtaro Katayama,¹ Shoko Yamazaki,¹ Tsumoru Morimoto²

Sequential reactions are considered to be efficient and favorable for the sustainable concepts. In this work, sequential Knoevenagel condensation/cyclization of *o*-substituted benzaldehydes such as 2-(1-phenylvinyl)benzaldehyde and various active methylene compounds to give indene derivatives has been examined. Piperidine(-AcOH) or L-proline catalyzed reaction of 2-(1-phenylvinyl)benzaldehyde with Meldrum's acid, dimedone, or 1,3-indandione in benzene or acetonitrile at room temperature gave cyclized products, indene derivatives in 63-80% yield. Furthermore, piperidine-AcOH or L-proline catalyzed reactions of 3',5'-dimethoxy-2-biphenylcarbaldehyde with Meldrum's acid, dimedone gave fluorene products.

Keywords : *Knoevenagel condensation; Sequential cyclization reaction; Active methylene compound; o-substituted benzaldehyde; Indene*

連続的な多結合形成反応は効率的で、持続可能な概念に即している。インデンやフルオレンは有用な骨格である。本研究では *o*-置換芳香族骨格を利用した、ピペリジンで天然由来のプロリン等を触媒に用いた連続的 Knoevenagel 縮合/環化反応によるインデンやフルオレン誘導体の合成を行った。*o*-置換ベンズアルデヒドと活性メチレン化合物との連続的 Knoevenagel 縮合/Michael 付加による環化反応でインデン誘導体を合成した。ピペリジン-酢酸または L-プロリン触媒下室温で、2-(1-フェニルビニル)ベンズアルデヒド **1** と、活性メチレン化合物としてメルドラム酸 **2a**、ジメドン **2b**、1,3-インダンジオン **2c** を用いたとき、環化反応まで連続的に進行し、インデン誘導体(±)-**3a-c** が得られた。また、ピペリジン-酢酸または L-プロリン触媒下室温で、2-ビフェニルカルボアルデヒド誘導体 **4** と **2** との反応で、フルオレン誘導体 **5** が得られた。

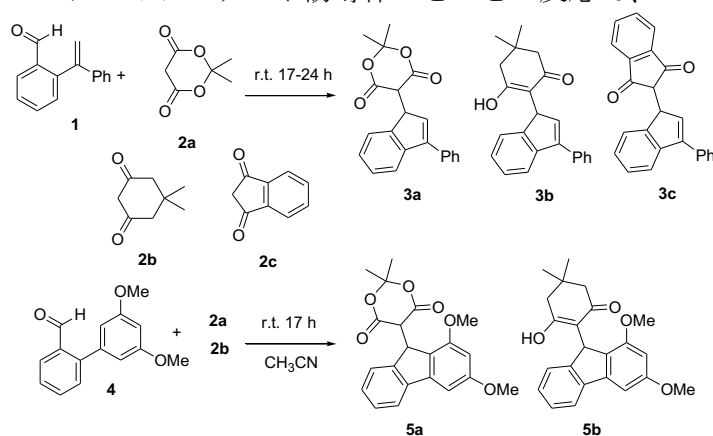


Table 1. Products and yields

3a	3b	3c
A/benzene	A/benzene	A/benzene
68%	80%	48%
B/CH ₃ CN	B/CH ₃ CN	B/CH ₃ CN
62%	77%	63%
5a	5b	
A/CH ₃ CN	A/CH ₃ CN	
98%	74%	
B/CH ₃ CN	B/CH ₃ CN	
93%	79%	

A: Piperidine (0.2 equiv), AcOH.
B: L-Proline (0.2 equiv).