

クライゼン転位反応を用いた平面構造から三次元構造への新規変換手法の開発

(公益財団法人 乙卯研究所¹) ○中村 佳代¹

New conversion method from planar structure to three-dimensional structure triggered by Claisen rearrangement reaction (¹*Research Foundation ITSUU Laboratory*) ○Kayo Nakamura¹

The dearomatic reaction that converts a planar aromatic ring into a three-dimensional skeleton is a useful reaction that can be used not only for pharmaceuticals but also for the synthesis of organic materials. Although various dearomatic methods have been reported, many problems remain, such as limitation of reaction substrates and difficulty in obtaining catalysts. In particular, the methods for an unstable 1,3-cyclohexadiene skeleton are limited, and further new methods are required.

I have developed a new method to lose aromaticity and convert it into a three-dimensional skeleton containing an asymmetric quaternary carbon by Claisen rearrangement reaction. Upon treatment of ether **1** with diethylaluminum chloride, the desired 2,4-cyclohexadien-1-one **2** was produced efficiently. It was also found that this reaction can be applied to various substrates.

Keywords : Dearomatization; Claisen rearrangement

脱芳香環化反応は、既に官能基導入法が数多く存在する平面構造の芳香環を、sp³炭素を含む三次元骨格へ変換させる反応である。これは医薬品のみならず有機材料の合成にも利用出来る有用な反応であるが、触媒入手の困難さや反応基質の制限等により基質一般性には未だ多くの課題が残されている。その中でも特に、不安定な1,3-シクロヘキサジエン骨格を構築する手法は限られている。

このような背景のもと、今回私はクライゼン転位反応を用い芳香族性を喪失させ、不斉四級炭素を含む三次元骨格へと変換する新規変換手法を開発した。すなわち、α,α-ジメチルアリルエーテル **1** に対し、低温下で塩化ジエチルアルミニウムを作用させると、クライゼン転位反応のみが進行して望みの2,4-シクロヘキサジエン-1-オン **2** が得られることを見出した。また、本反応は様々な基質に適用可能であることも確認した。本講演ではその詳細を報告する。

