

触媒の使い分けによるメチレンシクロプロパンと活性アルケンとの2種含酸素ヘテロ環合成

(阪大院工¹・阪大環境安全セ²) ○笠原 望¹・鈴木 至²・芝田 育也^{1,2}

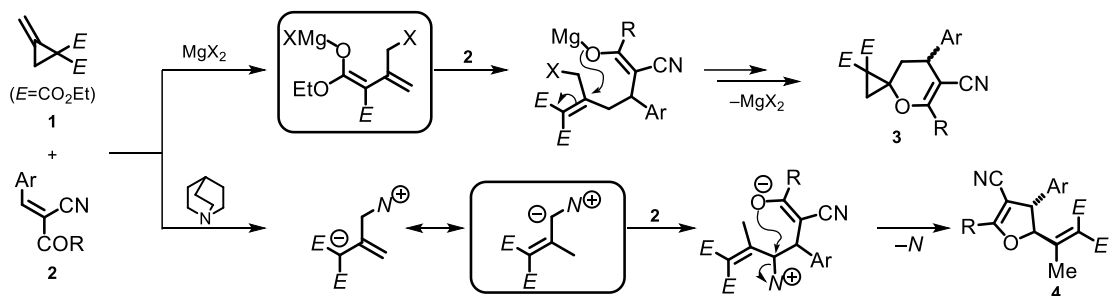
Catalytic Synthesis of Two Types of Oxacycles by Annulation of Methylenecyclopropane with Activated-Alkenes (¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²Research Center for Environmental Preservation, Osaka University) ○Nozomi Kasahara,¹ Itaru Suzuki,² Ikuya Shibata^{1,2}

We have developed catalytic annulations of methylenecyclopropane (MCP) **1** with activated-alkenes, providing different cyclic adducts. In this study, we found MCP **1** coupled with acyl cyanoalkenes to give different oxacycles depending on catalysts: Lewis acid catalysis induced oxaspiro[2.5]octene and Lewis base catalysis afforded 2,3-dihydrofuran, respectively. In the presence of MgX_2 , the ring-opened intermediate from MCP **1** adds to acylcyanoalkene **2** and intramolecular oxa-Michael addition of the enolate occurs, leading to spiro ring **3**. In the presence of quinuclidine, the ring-opened intermediate from MCP **1** isomerizes to the *N*-ylide intermediate, which causes S_N2 substitution to give dihydrofuran **4**.

Keywords : Oxaspiro ring; Dihydrofuran; Methylenecyclopropane; Catalytic Reaction; Annulation

我々は、メチレンシクロプロパン(MCP)の開環体と活性アルケンの触媒的付加—環化反応に取り組んでいる¹⁾。本研究では、ルイス酸またはルイス塩基触媒を作用させることで、オキサスピロ[2.5]オクテン **3** と 2,3-ジヒドロフラン環 **4** がそれぞれ生成することを見出した(Scheme 1)。

MgX_2 存在下では、MCP **1** が MgX_2 によって開環してジエノラート種が生成し、アシルシアノアルケン **2** に γ 付加する。その後、分子内でエノラートのオキサマイケル付加を経てオキサスピロ環 **3** が生成する。一方、キノクリジン触媒存在下では、ジエノラート種が異性化し、*N*-イリド中間体が生成する。これがアルケンに付加後に閉環することでジヒドロフラン環 **4** が生じる。



Scheme 1. Catalytic Annulation of MCP **1** with Alkenes **2** and Plausible Mechanisms.

1) a) I. Shibata *et al.*, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2690. b) I. Shibata *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 3658.