

新規 (*E*)-シクロノネノン類の合成とその面不斉挙動

(九大先導研¹・九大院総理工²・東工大院理工³)

○橋本 晋歩²・江澤 隆行³・井川 和宣^{1,2}・友岡 克彦^{1,2}

Synthesis and Dynamic Planar Chirality of Novel (*E*)-Cyclononenones

(¹IMCE, Kyushu Univ., ²IGSES, Kyushu Univ., ³IGSSE, Tokyo Inst. of Tech.)

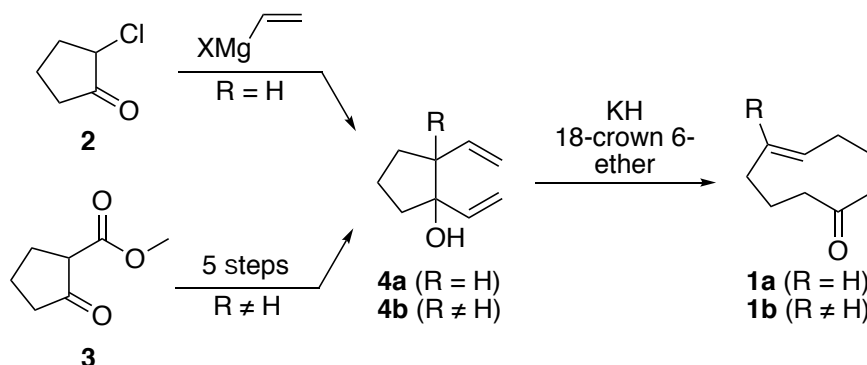
○Yukiho Hashimoto,² Takayuki Ezawa,³ Kazunobu Igawa,^{1,2} Katsuhiko Tomooka^{1,2}

Recently, we have found that (*E*)-cyclononenone **1a**, the nine-membered ketone with an (*E*)-alkene in the ring, has dynamic planar chirality. In this work, we designed and synthesized novel (*E*)-cyclononenone derivatives **1b** with substituent on the alkene moiety to expect a change of the stereochemical behavior. The details of the synthesis and stereochemical stability of **1b** will be presented.

Keywords : (*E*)-Cyclononenones; Planar Chirality; Dynamic Chirality; Stereochemical Behavior

先に我々は、環内に(*E*)-アルケンを有する9員環ケトン、(*E*)-シクロノネノン **1a** (R = H) が動的な面不斉を有することを明らかにしている¹⁾。今回、アルケン上に置換基を導入した新しい(*E*)-シクロノネノン **1b** (R ≠ H) を設計・合成し、その立体化学挙動を精査した。

1a の合成ではクロロシクロペンタノン **2** にビニル Grignard 反応剤を作用させることでセミピナコール転位を経るジビニル化によって鍵中間体 **4a** (R = H) を調製していたが、これを **1b** の合成に適用するには **4b** (R ≠ H) の合成が困難であった。そこで、合成法を再検討して、市販の 2-オキシシクロペンタンカルボン酸メチル (**3**) から 5 工程で **4b** を調製した。**4b** に対して 18-クラウン 6-エーテルの存在下、水素化カリウムを作用させたところ、アニオン型 oxy-Cope 転位がすみやかに進行して、**1b** を高収率で得ることに成功した。本法を用いて、アルケン上の置換基が異なる誘導体を種々合成して、キラル HPLC 分析を行った結果、それらがいずれも動的な面不斉を有していることが明らかになった。講演時には、**1b** の合成と立体化学挙動について議論する。



1) (a) Tomooka, K.; Ezawa, T.; Inoue, H.; Uehara, K.; Igawa, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1754-1756.

(b) Tomooka, K.; Inoue, H.; Igawa, K. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 591-593.