

シンナミルアルデヒドと 3-フェニルプロピルケトンとの二重環化：ヘキサヒドロアセナフタレンの立体選択的合成反応

(兵庫県立大学¹) ○水上 佳彦¹・西尾 幸也¹・下垣 実央¹・藤田 守文¹

Double annulation of cinnamaldehydes with 3-phenylpropyl ketone: stereoselective formation of hexahydroacenaphthalenes (¹*University of Hyogo*) ○Yoshihiko Mizukami,¹ Tomoya Nishio,¹ Mio Shimogaki,¹ Morifumi Fujita¹

We recently found that aldol reaction of 3-phenylpropyl ketones with benzaldehydes under acidic conditions proceeded through an oxetan intermediate to yield the tetralin product. In this study, we employed the annulation reaction with cinnamaldehydes for preparation of a hexahydroacenaphthalene core. The formation of hexahydroacenaphthalene core reported so far requires a multi-step reaction. In contrast, this reaction provides the hexahydroacenaphthalene core as an one-step reaction by double cyclization involving the cascade aldol/Friedel-Crafts reaction at the initial stage and a five-membered ring formation at the last stage.

In fact, when cinnamaldehyde and 3-phenylpropyl ketone were reacted by adding TfOH in a dichloromethane, the desired hexahydroacenaphthalene was obtained in 70% yield. The one-pot reaction using TMSOTf followed by addition of TfOH proceeded more efficiently.

Keywords : Aldol reaction, Friedel-Crafts reaction, oxetan intermediate

私たちの研究室では、芳香族アルデヒドと 3-フェニルプロピルケトンを酸性条件下で処理することにより、アルドール反応に続く芳香族求電子置換反応が進行し、テトラリン生成物を立体選択的かつ定量的に得られる反応を発見した。さらに今回、芳香族アルデヒドの代わりにシンナミルアルデヒドを用いることで、さらに環化反応が進行したヘキサヒドロアセナフタレン骨格の形成を達成した。これまでに報告されたヘキサヒドロアセナフタレン骨格の形成には多段階反応を必要とする。それに対し本反応では、初期段階のアルドール／フリーデルクラフツ反応と、後続の五員環形成を含む二重環化により、一段階の反応としてヘキサヒドロアセナフタレン骨格を与える。

実際に、シンナミルアルデヒドと 3-フェニルプロピルケトンを、ジクロロメタン溶媒中、TfOH を加えて反応した場合、目的のヘキサヒドロアセナフタレンが 70%収率で得られた。さらに、TMSOTfを加えて反応させた後に TfOH を加えることで、より効率的に反応が進んだ。

