

オキセタン中間体を経由するアルドール/芳香族求電子置換一連続反応の置換基効果

(兵庫県立大理) ○前 光結・水上 佳彦・下垣 実央・藤田 守文

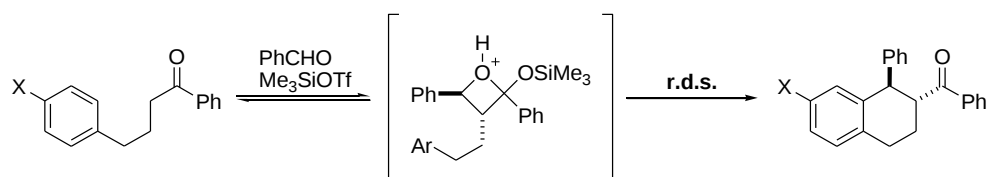
Substituent Effect on the cascade aldol/Friedel-Crafts reactions via oxetane intermediate
(Graduate School of Science, University of Hyogo) ○Miyu Mae, Yoshihiko Mizukami, Mio Shimogaki, Morifumi Fujita

The aldol reaction has been used as a powerful means of forming carbon-carbon bonds in organic synthesis. We recently found a tandem reaction involving an aldol reaction and a Friedel-Crafts reaction. In the tandem reaction, the aldol product initially formed is trapped with an internal Friedel-Crafts reaction via oxetane intermediate to lead to a tetralin product.

We present here effect of substituents at the 4-phenyl group on the overall reaction rate of the tandem reaction of 4-aryl-1-phenyl-1-butanone with benzaldehyde. The reaction rate constants increased with increase of electron-donating ability of 4-aryl group. The Hammett plots show a liner relationship with a negative slope.

Keywords : Aldol; Friedel-Crafts; Tetralin; Oxetane Intermediate; Hammett Plot

アルドール反応は有機合成において炭素-炭素結合を形成する有力な手段として使われている。私たちは以前アルドール反応とフリーデルクラフツ反応を含むカスケード反応を発見した¹⁾。この反応では、最初に生成したアルドール生成物がオキセタン中間体を経由し、フリーデルクラフツ反応によりテトラリン生成物を生成する。本研究では、4-アリアルプロピルケトンとベンズアルデヒドのアルドール/フリーデルクラフツ反応における置換基効果を調べ、ハメットプロットを行った。その結果、4位のアリアル基の電子供与性の増大とともに反応速度が大きくなることがわかった。ハメットプロットの結果から σ_m^+ に対して傾きが負の相関性がみられた。このことから、最後のフリーデルクラフツ反応の段階が律速段階(r.d.s.)に含まれており、可逆的なアルドール過程が前平衡になっていることを明らかにした。



1) T. Kuri, Y. Mizukami, M. Shimogaki, M. Fujita, *Org. Lett.* **2020**, 22, 7613-7616.