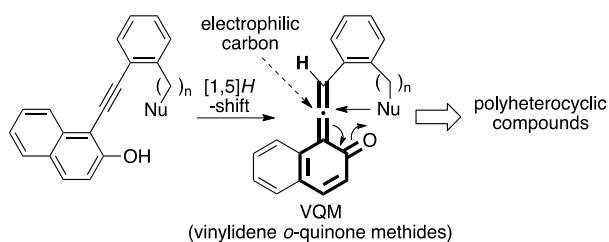


ビニリデンオルトキノンメチッド中間体の生成を鍵とする  
2-アルキニルスチルベン誘導体の環化異性化反応  
Cycloisomerization of 2-Alkynylstilbene Derivatives based on  
the Formation of Vinylidene *o*-Quinone Methide Intermediates

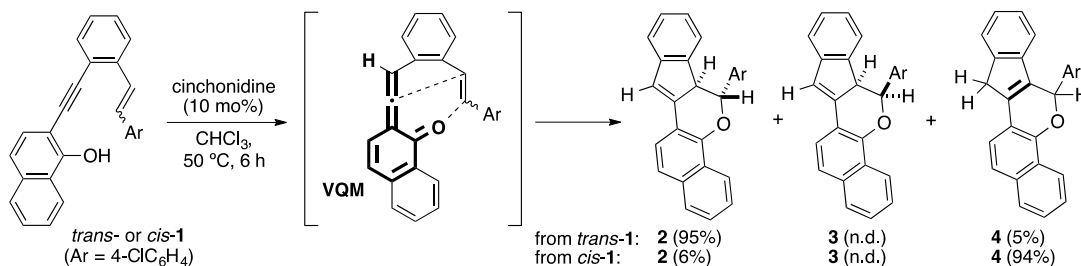
別府 翔太<sup>1</sup>、荒江 祥永<sup>1</sup>、井川 和宣<sup>2</sup>、友岡 克彦<sup>2</sup>、入江 亮<sup>1</sup>  
(熊大院自然<sup>1</sup>・九大先導研<sup>2</sup>)

当研究室では、オルトキノンメチッド (QM) のビニログ体であるビニリデンオルトキノンメチッド (VQM) の生成を鍵とする新規環化異性化反応の開発と、それを用いるヘテロ多環式化合物の効率的合成法の開発を進めている (Scheme 1)。これまでに、アルキン末端に 2-ナフトールや 1-ナフトールを有する芳香族ジエン系および芳香族エンイン系に塩基を作用させると、[1,5]水素転位による VQM の生成とそれに続く環化付加反応が進行することを見出している<sup>1</sup>。このように、VQM は QM と同様に再芳香族化を駆動力とする高い求電子性を示し、様々な求核剤と反応するものと考えられる。そこで、今回 VQM と反応する求核部位として新たにスチルベン骨格を導入した基質 **1** の環化異性化反応の開発を検討した。



Scheme 1. VQM-mediated cycloisomerization.

*o*-アルキニルスチルベン誘導体 *trans*-**1** および *cis*-**1** に対して触媒量のシンコニジン (10 mol%) を作用させたところ、環化付加反応が立体特異的に進行し、*trans*-**1** からは環化体 **2** が主生成物として得られた。また、二重結合の位置が異なる **4** も少量ながら副生した (Scheme 2)。一方、同様な反応条件下、*cis*-**1** からは **4** が主生成物として得られ、少量の **2** が副生した。このように、*o*-アルキニルスチルベン誘導体の反応では、VQM 中間体の生成を経て **2** および **4** が得られるが、その選択性はアルケン部位の立体化学によって大きく異なることが明らかとなった。発表では、VQM 中間体の環化反応機構について詳細に議論するとともに、独特なπ-共役系を有するフェナレノン誘導体の合成への応用展開についても言及する。



Scheme 2. Catalytic cycloisomerization of 2-alkynylstilbenes.

<参考文献>

- 1) (a) Furusawa, M.; Arita, K.; Imahori, T.; Igawa, K.; Tomooka, K.; Irie, R., *Tetrahedron Lett.*, **2013**, *54*, 7107. (b) Furusawa, M.; Arita, K.; Igawa, K.; Tomooka, K.; Irie, R., *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **2014**, *72*, 1131.

発表者紹介

氏名 別府 翔太 (べっぷ しょうた)  
所属 熊本大学大学院自然科学研究科  
理学専攻化学講座  
学年 博士前期課程 2 年  
研究室 有機反応化学研究室 (入江研究室)

