



系内発生アミド塩基によるベンジル位の触媒的脱プロトン化修飾反応： スチルベン誘導体の直接的合成

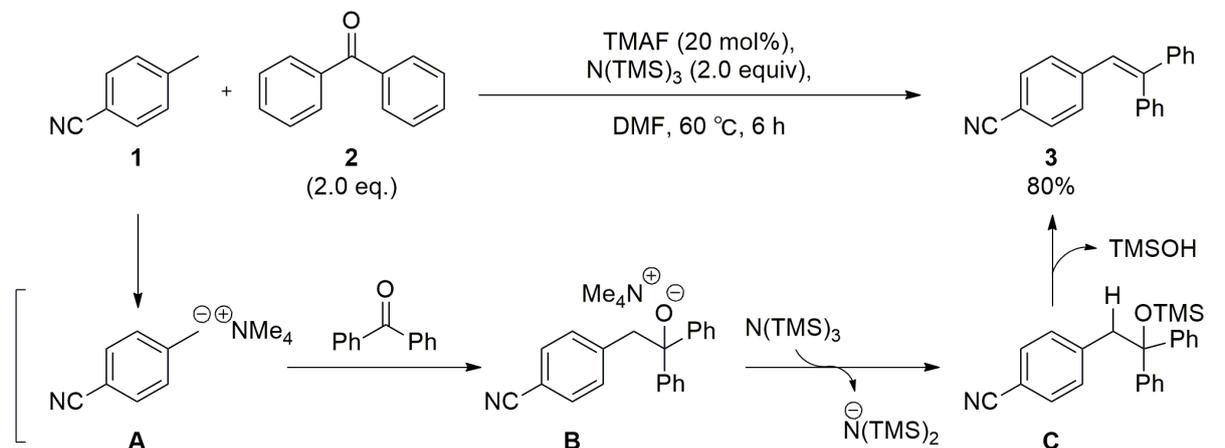
Amide-base in situ generated catalyzing deprotonative functionalization of toluenes to form stilbenes

中路国仁、重野真徳、熊田佳菜子、根東義則（東北大院薬）

スチルベン骨格は天然物や電子材料等の多岐の機能性分子に含まれる基本骨格である。したがって、その効率的構築法の開発は有機合成化学的に重要とされる。従来は、ベンジルリン化合物あるいはベンジルケイ素化合物とカルボニル化合物とのカップリング反応が用いられてきた（Wittig, Peterson 反応）。これらの反応試剤は通常トルエン類から誘導して合成するため、トルエン類を出発物質として利用できる直接的な変換反応に興味を持たれる。

当研究室では、アミノシランから系内で発生させたアミド塩基を活用して、炭素-水素結合の触媒的な脱プロトン化修飾反応の開発に取り組んできた。¹ 従来の *n*-BuLi、LDA、TMPMgCl・LiCl 等の化学量論量のアミド塩基を用いる脱プロトン化修飾反応では、反応試剤の滴下や-78 °C程度の低温条件を必要としたが、我々の手法では、室温等の温和な反応条件下で反応試剤を全て同時に混合する簡便な実験操作が可能であることを示した。今回我々は、この系内発生アミド塩基をトルエン類に作用させると、ベンジル位の脱プロトン化修飾反応を経てスチルベン誘導体が見出された。

p-シアノトルエン **1** を反応基質として用い、20 mol% のテトラメチルアンモニウムフルオリド (TMAF) および 2.0 当量の N(TMS)₃ の存在下、DMF 中、ベンゾフェノン **2** と混合すると、スチルベン誘導体 **3** が収率 80% で得られた。反応機構的には、まずは TMAF および N(TMS)₃ から強いケイ素-フッ素結合の形成を伴ってアミドアニオンが発生する。これがベンジル位を脱プロトン化した後に、生じたカルボアニオン **A** がカルボニル基に付加してアルコキシド **B** が生じる。これと N(TMS)₃ が反応してシリルエーテル体 **C** の形成およびアミドアニオンの再生が進行する。その後、トリメチルシラノールの脱離を経てスチルベン **3** が得られたと考えている。発表では、基質適用範囲および反応進行の原理についても述べる。



<参考文献>

- 1) (a) H. Taneda, K. Inamoto, Y. Kondo, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 6523-6525. (b) K. Inamoto, H. Okawa, H. Taneda, M. Sato, Y. Hirono, M. Yonemoto, S. Kikkawa, Y. Kondo, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 9771-9773.

発表者紹介

氏名 中路 国仁 (なかじ くにひと)
所属 東北大学大学院薬学研究科
学年 修士課程 1 年
研究室 分子変換化学分野

