

インジウムを用いる Reformatsky-Claisen 転位反応の開発

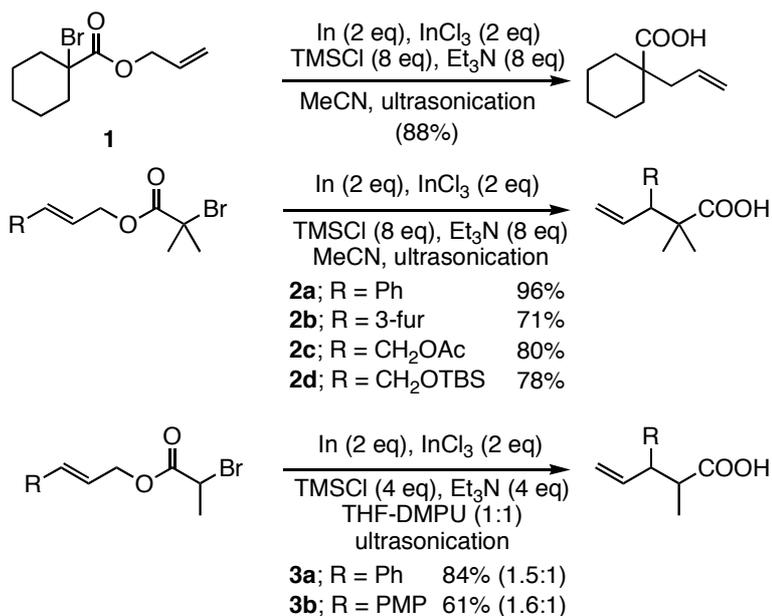
Indium-mediated Reformatsky-Claisen rearrangement

渡邊由貴、小山典子、西野幸宏、高橋圭介、石原 淳、畑山 範
(長崎大学大学院医歯薬学総合研究科)

Reformatsky-Claisen 転位反応は、1973 年に Baldwin によって報告された Claisen 転位反応の変法であり、アリル α -ブロモエステルを Zn 存在下もしくは Zn と TMSCl 共存下、加熱することで進行する。塩基や酸を必要としないため穏和な条件で進行するが、これまであまり多くの応用例は報告されていなかった。今回、Reformatsky-Claisen 転位反応の新たな手法の開発を目的に、これまで例のない In を用いる本転位反応を検討したので報告する。

我々は天然物合成の研究の過程で、塩基を用いない条件下でアリルエステル体の Claisen 転位反応を行う必要に迫られた。そこで化合物 **1** を基質とする Reformatsky-Claisen 転位反応を行ったところ、Zn 存在下では進行しなかったものの、超音波照射下 In-InCl₃, TMSCl, Et₃N で処理すると円滑に反応が進行することを見出した。さらに種々の基質で検討したところ、プロモメチルプロピオナート体 **2a-d** におい

では MeCN 中で、プロモプロピオナート体 **3a,b** では THF-DMPU (1:1) 混合溶媒中で反応を行うと、良好な収率で転位体が得られることを見出した。反応の特長は、汎用される Ireland-Claisen 転位反応とは異なり、アシル保護基等塩基に弱い基質にも適応可能な点であり、四級炭素を有する高度に官能基化された生成物も与えることができる。本発表では本反応の基質一般性や反応機構について報告する。



<参考文献>

1) J. Ishihara, N. Koyama, Y. Nishino, K. Takahashi, S. Hatakeyama, *Synlett*, **2009**, 2351.

発表者紹介

氏名 渡邊 由貴 (わたなべ ゆき)

所属 長崎大学大学院医歯薬学総合研究科

学年 修士課程 1 年

研究室 薬品製造化学研究室 (畑山研)

