



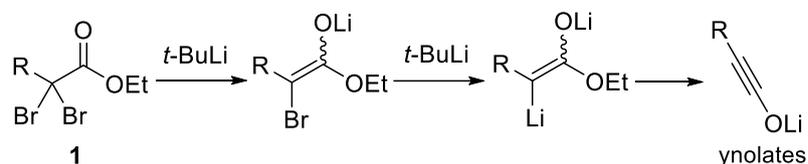
ダブル脱プロトン化を利用したイノラートの生成 Synthetic Method to Generate Ynolates via Double Deprotonation

孫軍¹、岩田隆幸²、新藤充²

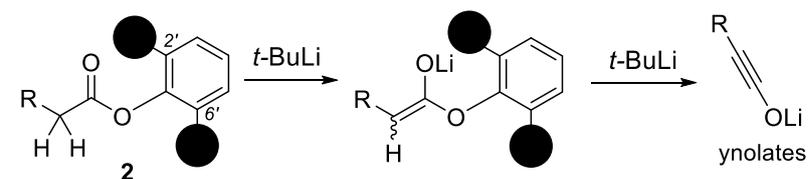
(¹九州大学大学院総合理工学府 ²九州大学先導物質化学研究所)

イノラートは三重結合をもつアニオン種であり、カルボニル基等に対する高い反応性を示す¹。発表者らは、 α, α -ジブロモエステル(1)のダブルリチウム-臭素交換反応によって、イノラートを効率的に生成する手法を報告している²。一方で、本法では、原料(1)の調製が煩雑であった。そこで、本研究ではより簡便なイノラート生成法の開発を目的

Previous method: double Li-Br exchange

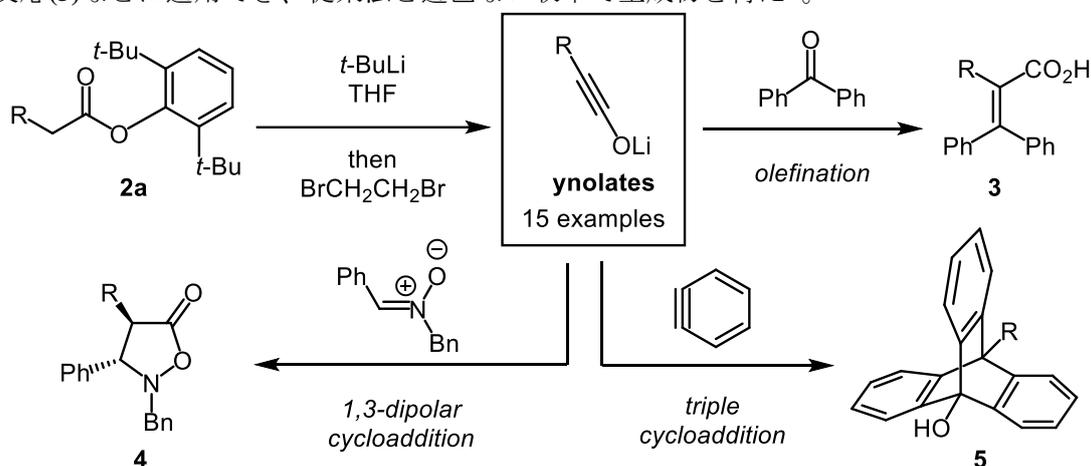


This work: double deprotonation



に、エステルのダブル脱プロトン化を用いたイノラートの生成について検討した。

エステルカルボニル基への塩基の付加を抑制するため、2',6'位に嵩高い置換基を有するフェニルエステル(2)を用いてイノラートの生成を検討した。その結果、*t*-ブチル基を有するエステル(2a)に対して *t*-BuLi を作用させると、効率的にイノラートが生成することが分かった。本手法を用いると、アルキルのみならず、アルケニル、アルキニル、シロキシ基等、(1)からでは生成が難しかった官能基を含む様々なイノラートを調製することができた。さらに、このイノラートは、ケトンの4置換オレフィン化(3)の合成、ニトロンとの1,3-双極子環化付加反応(4)、ベンザインとの3連続環化付加反応(5)などに適用でき、従来法と遜色ない収率で生成物を得た³。



<参考文献>

- 1) Review: M. Shindo, *et al*, Patai's Chemistry of Functional Groups, **2016**, 1-31.
- 2) M. Shindo, *et al*, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 2411; *Org. Synth.* **2007**, *84*, 11.
- 3) J. Sun, T. Yoshiiwa, T. Iwata, M. Shindo, *Org. Lett.* **2019**, *32*, 6585.(ACS Editors' Choice)

発表者紹介

氏名 孫 軍 (ソン グン)
所属 九州大学大学院総合理工学府
物質理工学専攻
学年 博士3年
研究室 九州大学先導物質化学研究所
新藤研究室

