

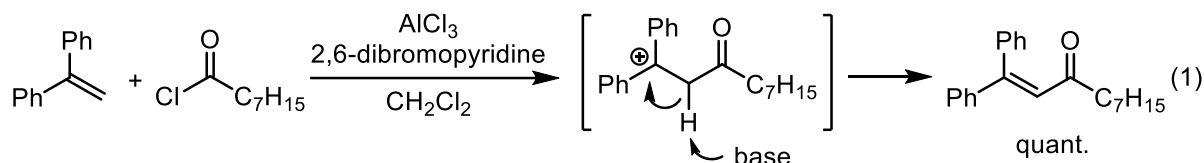


ルイス酸/ピリジン類を用いたジクロロメチルメチルエーテルによる アルケンの求電子的ホルミル化

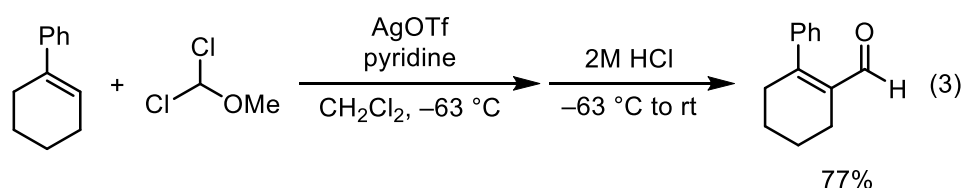
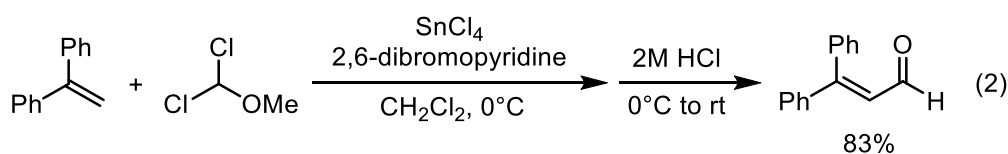
Lewis acid/pyridine-mediated electrophilic formylation of alkenes with dichloromethyl methyl ether

田中信也^{1,2}, 吉居雄司¹, 服部徹太郎¹ (¹東北大院工, ²東北大環境セ)

α,β -不飽和アルデヒド化合物は、その汎用性の高さから有機合成化学において重要なビルディングブロックである。アルケンは容易に入手可能な原料であることから、アルケンから α,β -不飽和アルデヒド化合物を合成する手法は有用である。例えば、スチレン類の Vilsmeier-Haack 反応が報告されているが、収率は中程度以下となっている¹⁾。これは、反応条件下でアルケンの重合や分解が並発するためと考えられる。一方、我々は最近、 AlCl_3 と 2,6-ジブロモピリジンのようなかさ高い弱塩基の組み合わせると、種々のアルケンの Friedel-Crafts アシル化が効率的に進行することを見出した²⁾。この反応は、塩基が Lewis 酸やアシリウムカチオンを失活させずに中間体からプロトンを引き抜くことが鍵となっている(式 1)。本研究では、Lewis 酸とピリジン類の組み合わせを用いて、種々のアルケン求電子的にホルミル化する手法を開発した。



SnCl_4 および 2,6-ジブロモピリジン存在下、1,1-ジフェニルエチレンとジクロロメチルメチルエーテルを、ジクロロメタン中、 0°C で反応させると、対応するビニルアルデヒドが 83%で得られた(式 2)。この手法は、1,1-ジアリールアルケン以外への適用性が低かったが、 AgOTf とピリジンの組み合わせを用いると、幅広い基質を用いることができ、例えば、1-フェニル-1-シクロヘキセンを収率 77%でホルミル化できた(式 3)。



<参考文献>

- Schmidle, C. J.; Barnett, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 3209.
- Tanaka, S.; Kunisawa, T.; Yoshii, Y.; Hattori, T. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 8509.

発表者紹介

氏名 田中 信也 (たなか しんや)
 所属 東北大学大学院工学研究科
 バイオ工学専攻
 職位 講師
 研究室 服部研究室

