

Mn(III)を用いる縮環複素環骨格の構築

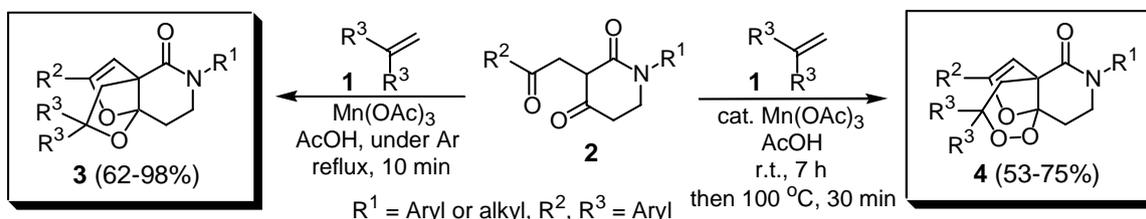
Mn(III)-Based Construction of Ring-Fused Heterocyclic Framework

旭 健太郎、西野 宏 (熊本大院自然)

Kentaro Asahi, Hiroshi Nishino

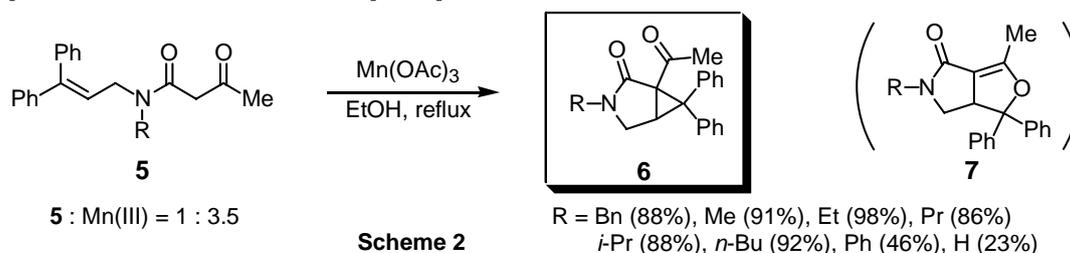
(Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University)

酢酸マンガン(III)存在下におけるアルケン類と活性メチレン化合物との反応では分子内および分子間反応が起こり、種々の複素環化合物を与える^{1,2}。以前の研究で我々は、1,1-二置換アルケン類と3-アセチルペンタン-1,4-ジオン類を酢酸加熱還流下、酢酸マンガン(III)で酸化すると、タンデム環化反応が起こり、2,8-ジオキサビシクロ[3.3.0]オクト-3-エン類が良好な収率で生成することを報告した³。今回我々は化学量論量の酢酸マンガン(III)を用いて種々の1,1-二置換アルケン類 **1** と 3-(2-オキソエチル)ピペリジン-2,4-ジオン類 **2** の混合物を同様の条件下で酸化したところ、良好な収率でアザ[4.3.3]プロペラン類 **3** が得られることを見出した(Scheme 1, 左)⁴。また、触媒量の酢酸マンガン(III)存在下、種々の **1** と **2** の混合物を空気下室温で攪拌したところ、1,2-ジオキサン骨格を有するアザ[4.4.3]プロペラン類 **4** が選択的に良好な収率で得られた(Scheme 1, 右)。さらに、本反応の一般性を確かめるために、2-(2-オキソエチル)-や 2-(3-オキソプロピル)-シクロアルカン-1,3-ジオン類、4-ヒドロキシ-2-キノリノン誘導体、4-ヒドロキシクマリン誘導体を用いて同様の反応を行ったので合わせて報告する。



Scheme 1

次に、N-2-(プロペニル)-3-オキソブタナミド類 **5** を用いた酸化的分子内環化反応を検討した。酢酸マンガン(III)存在下、**5** (R = Bn, Me, Et, Pr, *i*-Pr, *n*-Bu) をエタノール中、加熱還流したところ、予想されたテトラヒドロフロ[3,4-*c*]ピロール **7** は生成せず、3-アザビシクロ[3.1.0]ヘキサン **6** が良好な収率で得られた(Scheme 2)。3-アザビシクロ[3.1.0]ヘキサン骨格は構造的に興味深いだけでなく、生物活性を持つ多くの天然物に含まれる。本発表ではさらに、窒素を酸素や硫黄に変換した 3-オキサビシクロ[3.1.0]ヘキサン類や 3-チアビシクロ[3.1.0]ヘキサン類の合成についても報告する。



Scheme 2

<参考文献>

- 1) R. Kumabe, H. Nishino, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 703-706.
- 2) K. Asahi, H. Nishino, *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 11107-11124.
- 3) V.-H. Nguyen, H. Nishino, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 3373-3377.
- 4) K. Asahi, H. Nishino, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, *47*, 7259-7262.

発表者紹介

氏名 旭 健太郎 (あさひ けんたろう)

所属 熊本大学大学院 自然科学研究科

学年 D2

研究室 有機化学 西野研究室

