マイクロ波加熱式環化反応を利用したモノ及びセスキテルペノイ ドの合成

(上智大学¹・積智研究院²) ○菊地 亮太郎¹・堀越 智¹・田下 真也²・宮澤 貴士² Synthesis of Mono- and Sesquiterpenoids via Microwave-Assisted Cyclization Reaction (¹ *Sophia University*, ² *Wisdom Pool Research Institute G.K.*) Ryotaro Kikuchi,¹ Satoshi Horikoshi,¹ Shin-ya Tashita,² Takashi Miyazawa²

Cyclization of chain terpenoids is an important synthetic method for bioactive substances such as fragrances and pharmaceuticals. However, from the viewpoint of functional group tolerance and positional and stereocontrol, the selective conversion is challenging in some cases and prolonged reaction times, and lower yields are problematic. In this study, we investigated the possibility of applying microwave heating to the cyclization of mono- and sesquiterpenoids to improve the process efficiency. Microwave irradiation of a cyclohexane solution of pseudoionone in the presence of a solid acid catalyst for four hours resulted in rapid consumption of the raw material, yielding a mixture of α and β -ionones in 47 % GC yield. Compared to the control experiment using heater heating as the heat source, the microwave heating method was found to improve the conversion rate by 5.3 times and the yield per unit time by 4.9 times.

In this presentation, we also describe the microwave-heated cyclization reactions using various solid acids.

Keywords: Microwave; Terpenoid; Cyclization

鎖状テルペノイドの環化反応は香料や医薬品などの生理活性物質合成において重要な手法であるが、官能基許容性や位置および立体制御の観点から選択的な変換が困難な場合があり、長時間の反応を行っても低収率しか得られないことがある¹⁾。本研究では、モノおよびセスキテルペノイドの環化反応においてマイクロ波固体触媒反応を適用し、プロセスの効率化の可能性を検討した。

固体酸触媒の存在下で擬イオノンのシクロヘキサン溶液にマイクロ波を 4 時間照射したところ速やかな原料消費が進み、生成物としてイオノンが α および β 体の混合物として 47%(GC 収率)で得られた。既存のヒーターを用いた加熱と比較をしたところ、マイクロ波加熱では転化率が 5.3 倍向上し、単位時間当たりの収率も 4.9 倍向上した

本発表では種々の固体酸を用いたマイクロ波加熱環化反応についても併せて報告する。

Amberlist 15

Cyclohexane

$$\alpha$$
-lonone

 β -lonone

1) Reshna K R, SreeragGopi, Preetha Balakrishnan, Introduction to Flavor and Fragrance in Food Processing, ACS Symp. Ser. Am. Chem. Soc., 1, 1-19, 2022.