

マロン酸エステル誘導体を利用したクロマン-4-オン類の合成

(東京医大化¹・北里大理²) 石川 慎吾¹、伊藤 駿²、長谷川 真士²、普神 敬悟¹

Preparation of Chroman-4-ones Using Malonic Ester Derivatives

(¹Department of Chemistry, Tokyo Medical University, ²Graduate School of Science, Kitasato University) ○Shingo Ishikawa,¹ Shun Itou,² Masashi Hasegawa,² Keigo Fugami¹

Chroman-4-one is a fused ring of a benzene ring and 2,3-dihydro- γ -pyranone, which is one of the most well-known skeletons found in natural products and pharmaceuticals. Recently, we have found that 1,3-diols obtained by the reduction of malonate derivatives can be converted to carbonyl compounds by oxidation in the presence of silver salts and oxidants (1). In a similar manner, we have found that the use of malonic acid ester derivatives with benzyl groups gave chroman-4-one derivatives rather than carbonyl compounds as expected by previous studies. The reaction of the diol with a catalytic amount of silver nitrate and the ligand in the presence of the oxidant sodium persulfate gave the chroman-4-one derivative in about 50% yield.

Keywords : chroman-4-one; malonic ester; silver; catalyst; selective oxidation

クロマン-4-オンは、ベンゼン環と 2,3-ジヒドロ- γ -ピラノンが縮環した、天然物や医薬品に多く見られる骨格の一つである。最近私たちは、マロン酸エステル誘導体を還元して得られる 1,3-ジオールに酸化剤存在下で銀塩を反応させると、酸化反応が進行してカルボニル化合物に変換できることを見出した (反応式 1)。同様にベンジル基を導入したマロン酸エステル誘導体を利用すると、以前の研究結果から予測されるカルボニル化合物ではなく、クロマン-4-オン誘導体を得られることがわかった (反応式 2)。

ジオールに対して、酸化剤の過硫酸ナトリウム存在下、触媒量の硝酸銀と配位子を反応させると、50%程度収率でクロマン-4-オン誘導体を得られた。

