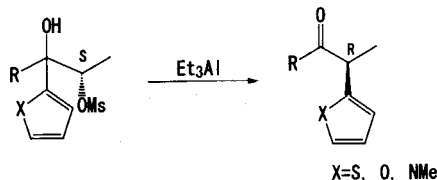


ヘテロ環に隣接した不斉中心の構築は、医薬、天然物合成の見地から重要である。当研究室では以前よりルイス酸条件での立体特異的 1,2 転位反応に基づく合成手法を開発してきたが、ヘテロ環を転位基として用い、立体特異性が確保できれば、上述の問題に対する有用な解決法になるものと考えた。すなわち、ヘテロ環を 1,2 転位に組み込むことができれば、そのヘテロ環の隣接位に第 3 級および第 4 級炭素を立体選択的に導入できると期待した。検討の結果、いくつかのヘテロ環についてエポキシアルコールの 1,2 転位反応が立体特異的に進行し、ヘテロ環置換基を含む連続不斉構造を構築できることが分った。同様に、光学活性な乳酸エステルより得られるメシラートをを用いた転位反応も立体特異的に進行することが判明した。

エポキシアルコール-アルドール転位反応



ピナコール型転位反応



## 802

## ベンザインの反復利用によるひずみ化合物の合成研究

(東工大院理工、CREST) ○羽村 季之・指宿 洋介・松本 隆司・鈴木 啓介

I-IIIに示すようなベンゼン環に四員環が縮環した構造はひずみに由来する未知の反応性や物性が期待される。これらは、芳香族性を中心とする電子構造に関する理論的観点から古くから興味を持たれてきたが、その一般的な合成法は無く、まして官能基を有する化合物の合成は手つかずであった。我々は先に、ベンザインとケテンシリルアセター誘導体の簡便な合成法を報告したが、今回、この反応を基盤として、従来合成が困難であった様々な置換シクロプロタベンゼン誘導体を合成する方法を開発した。下にその一例を示した。すなわち、上述のベンザインの[2+2]環付加反応により容易に合成できるハロトリフラート1とケテンシリルアセター2の共存下、 $-78^{\circ}\text{C}$ で $n\text{-BuLi}$ を作用させると速やかに環付加反応が進行し、ジシクロプロタベンゼン3を収率よく得ることができた。この際、反応は位置選択的に進行し、ケテンシリルアセター2のシロキシ基とハロトリフラート1のエチレンアセタールとが同じ側に向けた化合物3が選択的に得られた。

