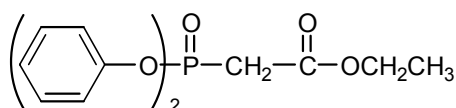
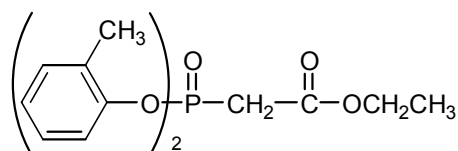


新しいホルナー - エモンズ試薬

New Horner-Emmons Reagents

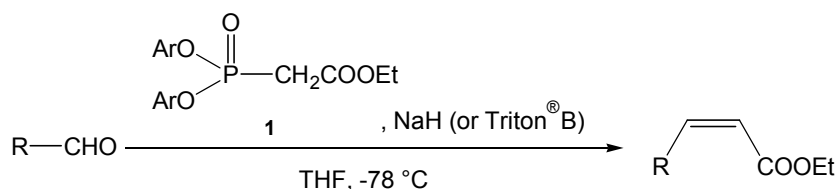


D2547



D2548

ホルナー - エモンズ反応はカルボニル化合物からオレフィンを合成する方法として、有機合成の様々な場面で利用されている。近年、この反応を利用した α,β -不飽和エステルの合成が盛んに行なわれている。ホスホナート試薬を塩基で処理して得られるアニオンは強力な求核試薬で、温和な条件下、アルデヒドやケトンと容易に反応し、オレフィンと水溶性のホスホナートエステルを与える。この反応で得られるオレフィンには2つの幾何異性体が存在するが、通常、*E*-体を優先的に生成する。このため、*Z*-体のオレフィンを選択的に得ようという試みが精力的に行なわれており、反応溶媒、反応温度などの検討や、新たなホスホナート試薬の開発が行なわれている。例えば、Stillらは、KHMDS / 18-クラウン-6の存在下、THF中でメチルビス(2,2,2-トリフルオロエチル)ホスホナートとアルデヒドを反応させることにより*Z*-オレフィンを得ている¹⁾。しかしながら、Still法は高価で吸湿性のクラウンエーテルと僅かな水分で分解するKHMDSを用いなければならないという欠点も持ち合わせている。



1	R-CHO	Y. (Z-Selectivity)
Ar=Ph	R=Ph	Y. 98% (Z:E=93:7)
	R= ⁿ C ₇ H ₁₅	Y. 100% (Z:E=90:10)
Ar= <i>o</i> -Toly	R=Ph	Y. 100% (Z:E=96:4)
	R= ⁿ C ₇ H ₁₅	Y. 97% (Z:E=94:6)

近年、安藤はStill法の欠点を克服した新たな*Z*- α,β -不飽和エステルの合成法を開発した²⁾。それによれば、ホスホナート試薬としてエチルジアリールホスホアセタート1を、塩基としてテトラアルキルアンモニウムヒドロキッドを用いることにより、高い選択性を持ってアルデヒドから*Z*- α,β -不飽和エステルを得ている。石井らはこの安藤の方法を利用し、光学活性 α -アミノアルデ

Keyword : Z-selective Horner-Emmons reagents

2007. Mar., R-5049

掲載されている内容は予告なく変更される場合があります。あらかじめご了承ください。



ヒドからラセミ化を受けることなく γ -アミノ-Z-不飽和エステルを得ている。この不飽和エステルは光学活性2-置換3-ピロリンや2,3-シス-2-ビニルアジリジンの出発物質となる有用なキラルビルディングブロックである³⁾。安藤の開発したこの方法は、塩基として安価で水分に安定な四級アンモニウム塩が利用でき、特別な反応装置・技術が不要であることから極めて有用なZ- α,β -不飽和エステル合成法といえる。

D2547	Ethyl Diphenylphosphonoacetate	1g
D2548	Ethyl Di- <i>o</i> -tolylphosphonoacetate	1g

文献

- 1) W. C. Still, C. Gennari, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 24, 4405.
- 2) K. Ando, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 4105; K. Ando, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 1934; K. Ando, T. Oishi, M. Hirama, H. Ohno, T. Ibuka, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 4745; 安藤香織, 有機合成化学協会誌, **2000**, 58, 869; 東京化成工業(株), 特開平10-265486.
- 3) K. Ishii, H. Ohno, Y. Takemoto, T. Ibuka, *Synlett*, **1999**, 228.
- 4) Other applications
H. Masaki, J. Maeyama, K. Kamada, T. Esumi, Y. Iwabuchi, S. Hatakeyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 5216; H. Hayakawa, M. Miyashita, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 707; J. Zhang, X. Xu, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 941; B. Breit, P. Demel, *Tetrahedron*, **2000**, 56, 2833; Q. Zhu, K.-Y. Fan, H.-W. Ma, L.-X. Qiao, Y.-L. Wu, Y. Wu, *Org. Lett.*, **1999**, 1, 757; H. Ishibashi, M. Inomata, M. Ohba, M. Ikeda, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 40, 1149; L. C. Dias, L. G. de Oliveira, M. A. de Sousa, R. M. Ellensohn, *ARKIVOC*, **2005**, issue(vi), p.62; X. Xiao, S. Li, X. Yan, X. Liu, R. Xu, D. Bai, *Chem. Lett.*, **2005**, 34, 906.