

ジヒドロジャスモンとシスー及びトランスジャスモンの簡易合成

小倉 文夫* 大坪 徹夫* 坂本 哲夫* 山口 八郎

Bulletin of the Chemical Society of Japan, 57 (6), 1691–1692 (1984)

A Short Synthesis of Dihydrojasmon, *cis*- and *trans*-Jasmones

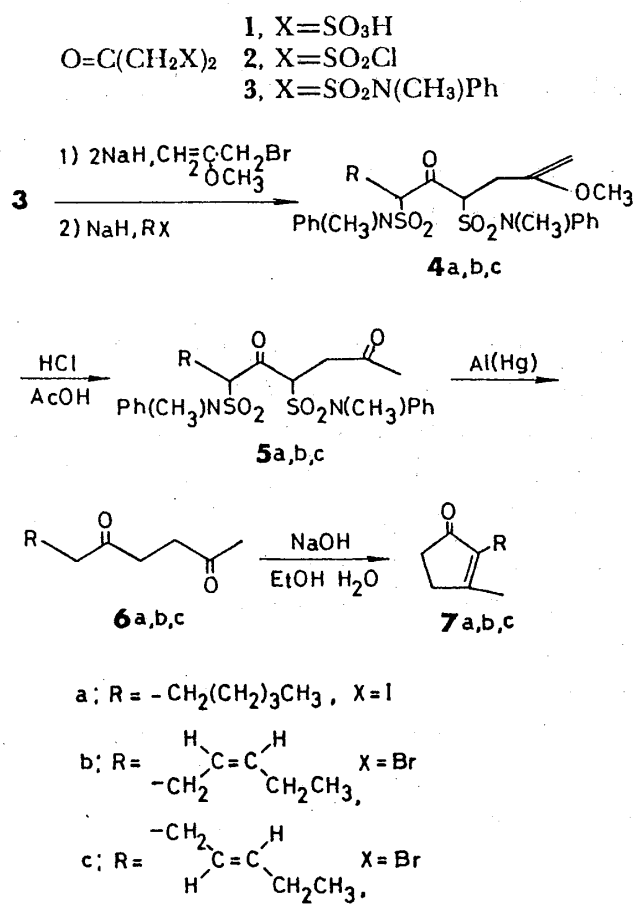
Fumio OGURA*, Tetsuo OTSUBO*, Tetsuo SAKAMOTO*,
and Hachiro YAMAGUCHI

ABSTRACT The titled jasmones were synthesized from *N,N'*-dimethyl-2-oxo-1,3-propanedisulfonanilide, a new three carbon building block for organic preparation. The process of synthesis was outlined in Scheme I. In the case of dihydrojasmon, introduction of two necessary carbon fragments, pentyl and acetyl groups, into **3** was conducted in one pot reaction with a high yield. Thus, the dianion generated from **3** with two equivalents of sodium hydride was allowed to react first with 3-bromo-2-methoxypropene and the resulting reaction mixture was treated with one more equivalent of NaH. The unsymmetrical dianion formed was then alkylated with 1-iodopentane. The product enol ether (**4a**) was easily hydrolyzed with HCl in acetic acid to the diketone (**5a**) which was desulfonated with aluminum amalgam in THF to afford 2,5-undecanedione (**6a**). The aldol cyclization of **6a** with NaOH in aq ethanol yielded dihydrojasmon (**7a**). By the essentially same procedure, using *cis*- and *trans*-1-bromo-2-pentenenes in place of 1-iodopentane, *cis*- and *trans*-jasmones were synthesized, respectively.

抄録 標記ジャスモン類を、有機合成試薬としては新しい炭素3個の増炭剤、*N,N'*-ジメチル-2-オキソ-1,3-プロパンジスルホアニリド(**3**)を用いて合成した。Scheme I に合成経路の概略を示した。ジヒドロジャスモンでは、必要な2種の炭素鎖フラグメントすなわちペンチル基及びアセチル基を化合物**3**に導入するのに一行程反応で収率良く進む。化合物**3**と2倍当量の水素化ナトリウムとから生成するジアニオンは、まず3-ブロモ-2-メトキシプロパンと反応させ、次に反応生成物をさらに1当量の水素化ナトリウムで処理する。非対称性のジアニオンを1-ヨウ化ペンタンでアルキル化した生成物、エノールエーテル(**4a**)は酢酸中HClで容易に加水分解されジケトン(**5a**)となる。**5a**をTHF中アルミニウムアマルガムで脱スルホン化すると、2,5-ウンデカンジオン(**6a**)となる。次にアルコール性水酸化ナトリウム水溶液中、ア

ルドル環化させるとジヒドロジャスモン (7a) が生成する。1-ヨウ化ペンタンの代りに1-ブロモ-2-ペンタン(シス体及びトランス体)を用いると同様にしてシス-及びトランスジャスモンがそれぞれ生成する。

* Faculty of Engineering, Hiroshima University 広島大学工学部



Scheme 1.