研究区分	教員特別研究推進（地域振興）

研　究 テーマ	ダマスコン類の持続可能な合成と香料としての応用研究				
研究組織	代　表　者	所属・職名	食品栄養科学部・教授	氏名	江木　正浩
	研究協力者	所属・職名		氏名	
		所属・職名		氏名	
		所属・職名		氏名	
	発　表　者	所属・職名	食品栄養科学部・教授	氏名	江木　正浩

講演題目

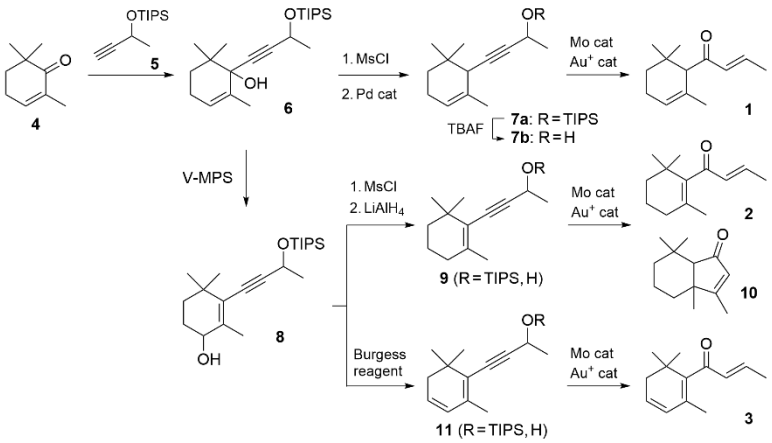
共通中間体を基盤とするダマスコン類の効率的合成法の開発

研究の目的、成果及び今後の展望

ダマスコン類 **1**–**3** は、甘くフルーティーな花の香質を有し、食品および飲料製品の風味や香りを高めるために使用される貴重な成分である。化粧品分野においてもその香気は重要な役割を果たし、高級志向の高まりに伴い天然感のある香りをもつ製品へのニーズが増加している。また、β-damascone (**2**)には抗炎症作用や抗酸化作用などを示すことが報告されており、医薬品やヘルスケア業界でも注目を集めている。しかし、これらの異性体は従来、個別に合成ルートが設計されており、製造の効率や拡張性に課題があった。そこで本研究では、共通中間体 **6** を基盤とし、異性体を選択的に作り分ける合成法の開発に取り組んだ。

市販の ethyl 2-oxocyclohexanecarboxylate から 5 工程を経て **4** へと誘導し、これに **5** を反応させて共通中間体 **6** を合成した。**6** を Ms 化した後、パラジウム触媒による脱酸素化を行い、さらに脱 TIPS 化して **7b** を得た。モリブデン触媒およびカチオン性金触媒を用いて **7b** の水酸基転位を検討した結果、溶媒のスクリーニングにより不飽和ケトンを良好に構築できるようになり、α-damascone (**1**) の合成に成功した。

次に、**6** の水酸基転位により、二重結合の異性化を試みた。V-MPS 触媒を用いたところ、目的物 **8** を高収率で得ることができた。**8** に対して水酸基の Ms 化、$LiAlH_4$ 還元、脱 TIPS 化を行い **9b** へと変換した。続いて、**7b** から **1** への転位条件を **9b** に適用したところ、β-damascone (**2**) と共に副生成物 **10** も得られた。**10** はお茶に含まれる成分であるため、選択的な合成が有用であると考えた。カチオン性金触媒の最適化を行った結果、リガンド上に電子供与基をもつ触媒では **2** が、電子求引基をもつ触媒では **10** がそれぞれ優先的に得られることが明らかとなった。

最後に、β-damascenone (**3**) の環構造を構築するため、**8** の脱水反応を行った。各種条件を検討したところ Burgess 試薬が良好な結果を与え、ジエン構造を導入することができた。得られたジエン体を脱 TIPS 化して **11b** とした後、複合触媒による転位を適用し、目的物 **3** を収率良く合成した。

現在、開発した合成ルートを基に、新たなダマスコン類の合成ならびに **1** の不斉合成への展開を行っている。