

# プロピルケトン二分子のパラジウム触媒脱水素芳香族化反応

## Palladium-Catalyzed Dehydrogenative Aromatization between Two Propyl Ketones

長畑祥子<sup>1)</sup>, 小池健太<sup>1)</sup>  
指導教員 上野 聡<sup>1)</sup>

1) 東京工科大学 工学部 応用化学科 有機合成化学研究室

キーワード: パラジウム触媒, 脱水素, 芳香族化, 置換ベンゼン

ベンゼンに様々な特性を付与するには、ベンゼン環に結合している6つの水素を様々な置換基に置き換える必要がある。どの置換基を導入するかにより、置換ベンゼンの性質は大きく変わるため、置換ベンゼンを選択的に合成する手法の開発は重要である。置換ベンゼンの合成法はいくつか知られており、ベンゼン環に置換基を導入する方法とベンゼン環を構築する方法の2つに大きく分かれる。ベンゼン環に置換基を導入する方法は近年活発に研究が行われているが、ベンゼン環を構築する方法はあまり多くない。これまでに報告されているベンゼン環の構築方法としては、アルキン三分子の環化付加による合成方法<sup>1)</sup>、アルキンとヘテロ環との環化付加の後に脱離を経て置換ベンゼン環を合成する方法<sup>2)</sup>、シクロヘキサノン誘導体の脱水素環化を経てフェノール誘導体を得る方法<sup>3)</sup>がある(図1)。しかし、これらの方法は基質に制限があり、置換ベンゼンの合成法としては改良の余

地があると考えられる。

近年、飽和カルボニル化合物の触媒的脱水素化が有機合成化学において有用な不飽和カルボニル化合物を与えるため、活発に研究が進められている。当研究グループでは、これまで、直鎖飽和カルボニル化合物を触媒的に脱水素化する効率的な反応を開発している<sup>4)</sup>。また、当研究グループではパラジウム触媒を用いることで、プロピルケトンとアリル炭酸メチルとから脱水素化を伴う置換ベンゼンを構築する手法を報告している。この反応では、目的生成物以外に副生成物としてプロピルケトン二分子の脱水素芳香族化体が観測されている(図2)。

今回私は、パラジウム触媒を用いることでプロピルケトン二分子の脱水素芳香族化体の選択的合成反応の開発を行った。まず、これまでの研究から、副生成物として得られたケトン二分子の脱水素芳香族化体の収率が最も高い結果となった反応

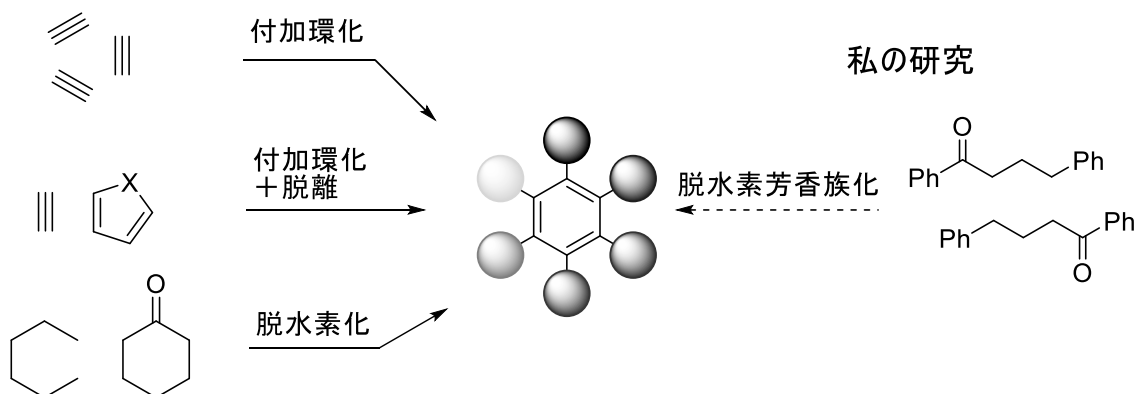


図1. ベンゼン環の構築例

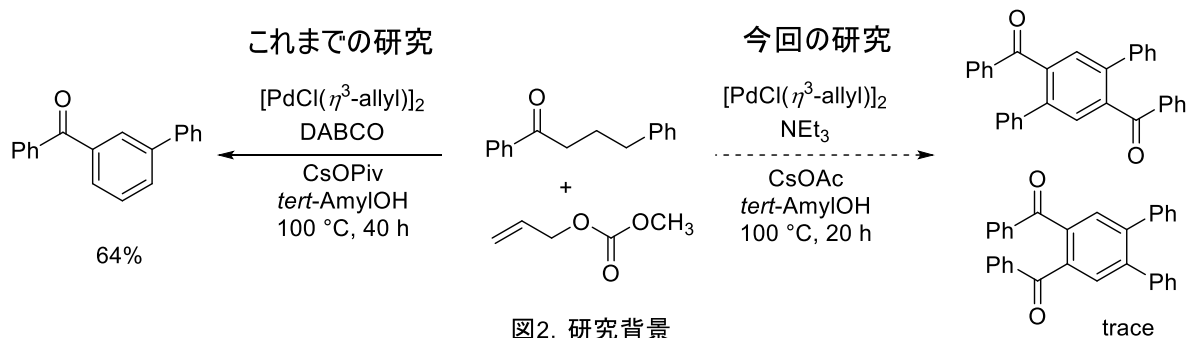


図2. 研究背景

を行った。 $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-allyl})_2]$ を触媒として用い、トリエチルアミンと酢酸セシウムを共存させ、1,4-ジフェニルブタン-1-オン(**1**)とアリル炭酸メチルとを *tert*-アミルアルコール溶媒中、100 °Cで反応させ検討を行った(表 1, Entry 1)。その結果、低収率ではあったが、目的とする脱水素芳香族化体 **2** とその異性体 **3** を得ることができた。また、次に溶媒を DMF に代えて反応の検討を行った (Entry 2)。その結果、ケトン二分子の脱水素芳香族化体が生成したことが確認できたが、*tert*-アミルアルコールを溶媒として用いたときよりも低い収率となった。

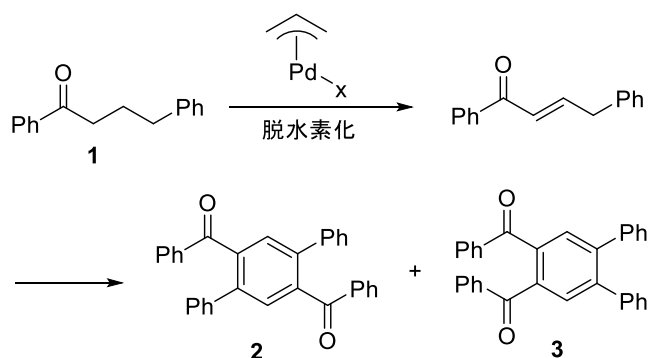
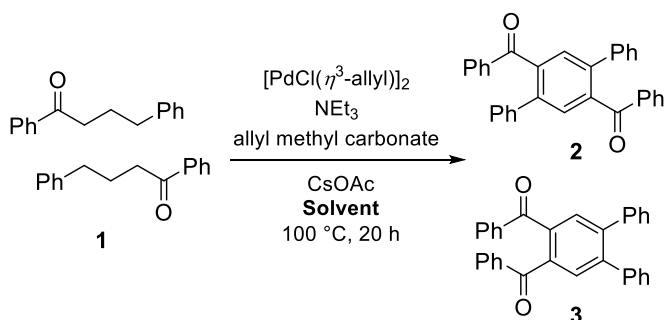


図3. 考えられる反応経路

表 1. 溶媒の検討



Entry	Solvent	Combined Yield <b>2</b> and <b>3</b>
1	<i>tert</i> -AmylOH	12%
2	DMF	3%

考えられる反応経路について示す(図 3)。まず最初に、 $\pi$ -アリルパラジウム種によるケトン **1** の脱水素化によりエノンが生成する。実際に、このエノンから **2** や **3** が生成することを確認している。その後、エノン二分子の芳香族化によって、**2** とその異性体 **3** が生成すると考えている。

このように今回われわれは、パラジウム触媒とアリル炭酸メチルを用いたプロピルケトンの脱水素芳香族化の開発を行った。これまでの反応条件では、プロピルケトンのプロピル基とアリル炭酸メチルのアリル基とで脱水素化を伴いながらベンゼン環を構築していたが、今回反応条件によって、比較的入手が容易なプロピルケトン二分子から脱水素芳香族化体を効率よく合成することができた。

#### 参考文献

- 1) S. Suzuki, Y. Segawa, K. Itami, J. Yamaguchi, *Nature Chem.* **2015**, *7*, 227–233.
- 2) S. Saito, Y. Yamamoto, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2901–2915.
- 3) Y. Izawa, D. Pun, S. S. Stahl, *Science* **2011**, *333*, 6093, 209–213.
- 4) S. Ueno, R. Shimizu, R. Kuwano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4543–4545.