

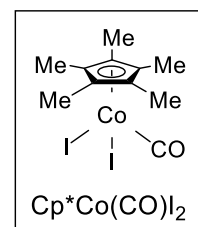


Cp*Co(III)触媒によるアリルアルコールを用いた芳香族 C-H アリル化反応 Cp*Co^{III}-catalyzed Dehydrative C-H Allylation of 6-Arylpurines and Aromatic Amides Using Allyl Alcohols in Fluorinated Alcohols

文野優華¹、村上ななみ²、鈴木 雄大³、吉野 達彦^{1,4}、金井 求³、松永 茂樹^{1,4}
(¹北大院薬、²北大薬、³東大院薬、⁴ACT-C, JST)

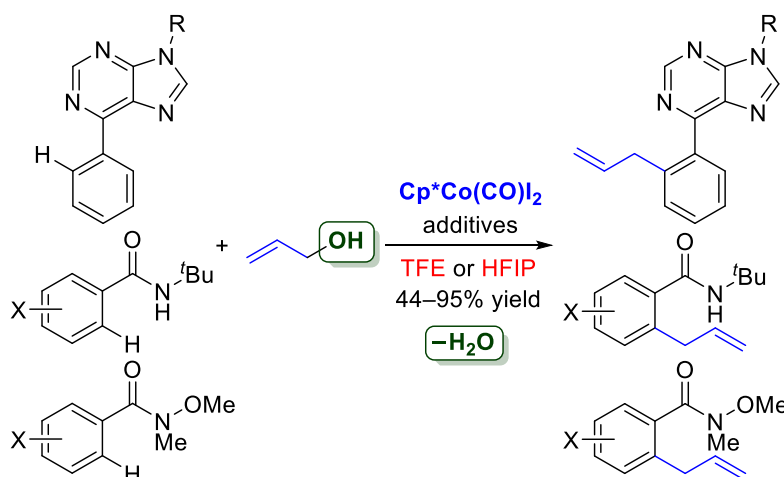
【研究背景】

芳香族アリル化反応は芳香環への三炭素導入反応として古くから開発研究がなされてきた。クロスカップリング反応や Friedel-Crafts アリル化反応はその代表例であるが、前者は工程数や原子効率の面で、後者は位置選択性や基質適用範囲の面で課題が残されていた。近年、これらの問題に対する解決策として Cp*Rh 触媒や当研究室で開発した Cp*Co 触媒によるアリル化反応が盛んに研究されているが、いずれの報告においても活性化されたアリルアルコールを用いる必要があった¹⁾。これに対しわれわれは、Cp*Co 触媒存在下、活性化されていないアリルアルコールによるアリル化が可能であることを見出した²⁾。これは atom-economy、step-economy の観点で優れているが、本反応が適用可能な基質は限られていた。今回、反応条件検討の結果、本法の基質適用範囲の拡大に成功したので、その結果を報告する³⁾。



【方法・結果】

多様な生物活性を示すプリン誘導体をモデル基質とし、われわれが以前報告したアリル化反応の条件下²⁾で反応を行ったところ 13%と低収率にとどまった。そこで、種々の溶媒を用いて条件の最適化を行った結果、TFE や HFIP 等の含フッ素アルコール溶媒を用いると 79%まで収率が向上することを見出した。この反応条件は、多くの基質に対して本法の適用を可能にした。様々な保護基、置換基に対する許容性を有し、プレニル化や複素環のアリル化も可能であった。また、従来の報告において収率に改善の余地が残されていたベンズアミドのアリル化反応も、本反応条件の適用により大幅に収率が改善した。さらに、合成化学上有用な Weinreb アミドのアリル化にも成功した。これは Cp*Co 触媒を用いた C-H 官能基化反応に Weinreb アミドを用いた初めての例である。



<参考文献>

- 1) Yu, D.-G.; Gensch, T.; de Azambuja, F.; Vásquez-Céspedes, S.; Glorius, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17722.
- 2) Suzuki, Y.; Sun, B.; Sakata, K.; Yoshino, T.; Matsunaga, S.; Kanai, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9944.
- 3) Bunno, Y.; Murakami, N.; Suzuki, Y.; Kanai, M.; Yoshino, T.; Matsunaga, S. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2216.

発表者紹介

氏名 文野 優華 (ぶんの ゆうか)
所属 北海道大学大学院生命科学院生命科学専攻
生命医薬科学コース
学年 修士 2 年
研究室 薬品製造化学研究室

