

# 二酸化炭素を用いるヘテロ芳香族化合物のカルボキシル化反応

## Carboxylation of heteroaromatic compounds with CO<sub>2</sub>

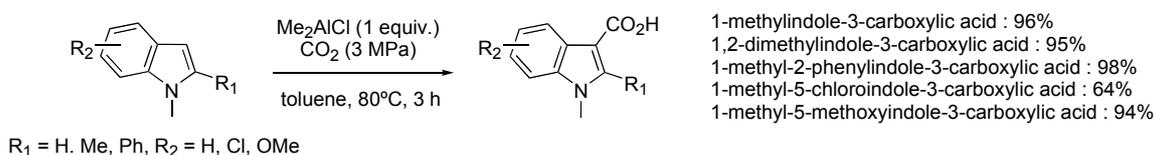
根本耕司、小野澤 智、今野 恵、諸橋直弥、服部徹太郎 (東北大院環境)

Koji Nemoto, Satoru Onozawa, Megumi Konno, Naoya Morohashi and Tetsutaro Hattori

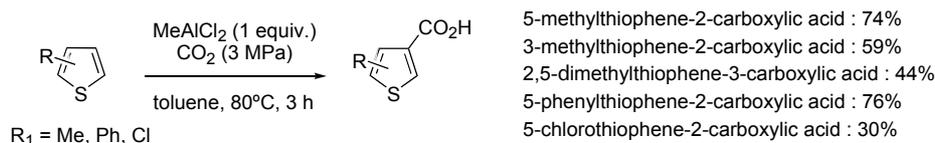
(Graduate School of Environmental Studies, TOHOKU University)

我々は、二酸化炭素を Lewis 酸を用いて活性化し、求電子剤として芳香族炭化水素と反応させる、いわゆる Friedel-Crafts 型カルボキシル化反応について検討してきた。これまでに、本反応系に Ph<sub>3</sub>SiCl を添加すると、Lewis 酸と協同的に二酸化炭素を活性化し、反応が著しく促進されることを見出している。本研究では、本反応の基質適用性の拡大を志向し、ヘテロ芳香族化合物への応用を試みた。

まず、インドールやピロール類を基質する反応を検討したところ、予想に反して Ph<sub>3</sub>SiCl の添加による反応促進効果は認められなかった。また、芳香族炭化水素の反応では AlCl<sub>3</sub> や AlBr<sub>3</sub> が必須だったが、これらの含窒素芳香族化合物の場合には、より Lewis 酸性の低いジアルキルアルミニウムクロリド (R<sub>2</sub>AlCl, R = Me or Et) を用いたほうが効率的に反応が進行した (Scheme 1)。反応機構については十分な知見が得られていないが、少なくとも 1-メチルインドールの反応では、3 位が反応系中でアルミニウム化され、二酸化炭素と求核的に反応していることがわかった<sup>1</sup>。次に、含硫黄芳香族化合物のカルボキシル化について検討したところ、含窒素芳香族化合物の場合とは異なり、アルキルアルミニウムジクロリド (RAlCl<sub>2</sub>, R = Me or Et) を用いると良い結果が得られることがわかった (Scheme 2)。



Scheme 1 Carboxylation of indole derivatives with the aid of Me<sub>2</sub>AlCl



Scheme 2 Carboxylation of thiophene derivatives with the aid of MeAlCl<sub>2</sub>

これまで、ヘテロ芳香族のカルボン酸の合成法は閉環反応を含む多段階反応に基づくものが多く、二酸化炭素を用いて直接カルボキシル化する本研究の方法は、合成化学的に有用であると考えている。

### <参考文献>

1) Nemoto, K.; Onozawa, S.; Egusa, N.; Morohashi, N.; Hattori, T. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 4512.

### 発表者紹介

氏名 根本耕司(ねもこうじ)  
所属 東北大学大学院 環境科学研究科  
学年 日本学術振興会 PD  
研究室 服部研究室  
E-mail nemoto@orgsynth.che.tohoku.ac.jp

