

ニッケル触媒を用いたエチルケトン類のβ位における C-N結合形成反応

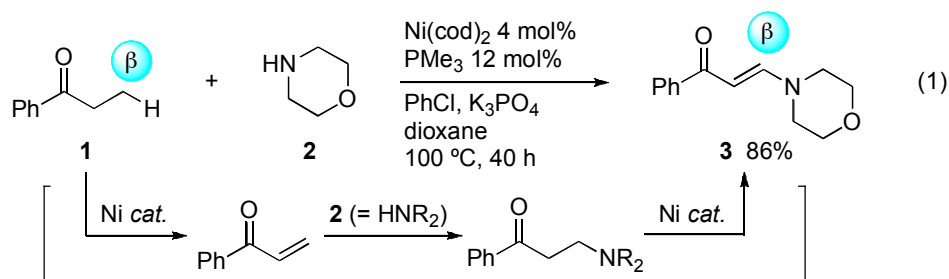
Nickel-Catalyzed C-N Bond Formation at the β-Position of Ethyl Ketones

清水亮佑、桑野良一、上野聡（九大院理）

Ryosuke Shimizu, Ryoichi Kuwano, and Satoshi Ueno
(Graduate School of Sciences, Kyushu University)

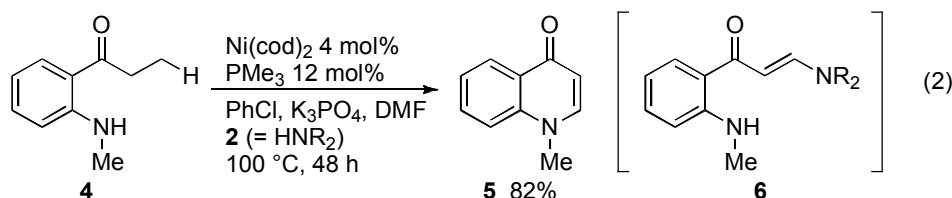
カルボニル化合物は、様々な反応性を示す。一般に、カルボニル炭素は求核剤による求核攻撃を受ける。一方、α位の炭素は、塩基存在下で脱プロトン化し、求電子剤と反応する。しかし、カルボニル化合物のβ位における直接的な分子変換はほとんど知られていない。今回、ニッケル触媒存在下、エチルケトンのβ位で炭素-窒素結合生成を経る反応を見出したので報告する¹⁾。

Ni(cod)₂/PMe₃触媒存在下、K₃PO₄を塩基として用い、dioxane/PhCl混合溶媒中、プロピオフェノン(1)とモルホリン(2)の反応を100 °Cで行ったところ、β位で炭素-窒素結合が生成したβ-エナミン(3)が収率86%で得られた(式1)。



本反応では、ニッケル触媒存在下においてPhClが形式的な酸化剤として働き、ケトンからエノンへの酸化および求核剤の1,4付加を経ることにより、β位での結合形成が可能になったと考えている。

さらに、オルト位にアミノ基を有するプロピオフェノン(4)を用い、同様の条件下、モルホリンを添加して反応を行うと4-キノリノン(5)が効率良く得られた(式2)。この反応にはモルホリンの添加は必須であったことから、エチルケトンとモルホリンが分子間で反応した中間体(6)を経由して反応が進行していると考えられる。



<参考文献>

1) S. Ueno, R. Shimizu, R. Kuwano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4543.

発表者紹介

氏名 清水 亮佑 (しみず りょうすけ)
所属 九州大学大学院 理学府 化学専攻
学年 M2
研究室 分子触媒化学 桑野研究室
E-mail 2sc09093m@s.kyushu-u.ac.jp

