

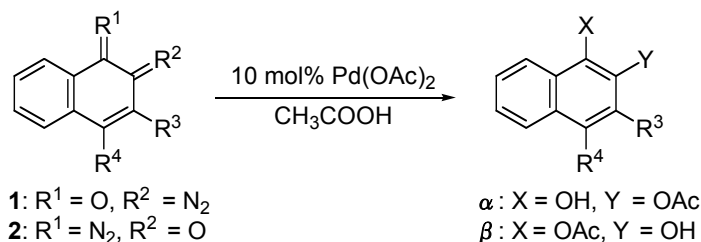
ジアゾナフトキノンの1,2-ナフタレンジオールへの合成

Synthesis of 1,2-naphthalenediols from Diazonaphthoquinones

木佐貫正人・佐嘉田理恵・岡内辰夫・北村 充 (九工大院工)

1,2-ナフタレンジオールは芳香族化合物のビルディングブロックや抗酸化剤としての応用が期待されている化合物である。しかし、一般に1,2-ナフタレンジオール類は高価であり、置換基を有する1,2-ナフタレンジオールの合成は難しい。また、一般に1,2-ナフタレンジオールは空気不安定で容易に酸化されてしまうため、取り扱いに注意が必要である。

先に我々は、ナフトール類からのジアゾナフトキノンの位置選択的な合成法を開発し¹、ジアゾナフトキノンをを用いた反応の開発に取り組んでいる。我々は2-ジアゾナフトキノンの1とカルボン酸が反応してN₂の脱離を伴ってカップリングすれば、1,2-ナフタレンジオールの保護体を合成できると考えた。ジアゾナフトキノンの1の酢酸溶媒を室温で攪拌するだけではカップリング体は得られなかったが、この溶液に触媒量の酢酸パラジウムを加えると、1,2-ナフタレンジオールモノアセートが得られることが分かった²。本反応は、電子供与基(OMe基)、電子求引基(Cl基)を有するジアゾナフトキノンをを用いても進行した。また、1-ジアゾナフトキノンの2を用いても、高収率でナフタレンジオールを与えることが分かった。本手法を用いれば、様々な置換基を有する1,2-ナフタレンジオールを保護した形で安定に単離することができる。本発表では遷移金属を用いるジアゾナフトキノンの反応開発の最新の結果を加えて述べる。



1 / 2	R ³	R ⁴	conditions	yield / % (α : β)
1	H	H	rt, 4 h	81 (65:35)
1	H	OMe	rt, 30 min	66 ^{a, b}
1	H	Cl	rt, 24 h	51 (53:47)

2	H	H	50 °C, 2 h	79 (65:35)
2	CO ₂ CH ₃	H	50 °C, 6 h	85 (<1:>99)
2	CONHPh	H	50 °C, 5 h	68 (<1:>99)

^a 5 mol% Pd(OAc)₂ was used. ^b Isolated as a diacetate (Ac₂O, Py).

<参考文献>

- 1) M. Kitamura; N. Tashiro; R. Sakata; T. Okauchi, *Synlett*, **2010**, 16, 2503.
- 2) 投稿準備中. Pd触媒を用いるジアゾキノンの反応についての関連論文: M. Kitamura; R. Sakata; T. Okauchi, *Tetrahedron Lett.* *in press*.

発表者紹介

氏名 木佐貫正人 (きさぬきまさと)
所属 九州工業大学大学院 工学府 物質工学専攻

学年 M2
研究室 有機合成化学第二研究室

