鉄触媒存在下フェノールとプロピオル酸の反応によるクマリンの合成

Iron-Catalyzed Synthesis of Coumarins from Phenols and Coumarins

Md. Shahajahan Kutubi、北村二雄(佐賀大工学系研究科)

クマリン誘導体は天然に広く存在し、その多くは生物活性を示すため、古くから研究されてきた。その合成は Perkin 反応や Pechmann 反応により行われているが、近年では遷移金属触媒を用いる反応が行われてきた。我々は、これまでパラジウムや白金触媒を用いるアルキンのヒドロアリール化反応を研究してきた。このなかで、プロピオル酸エチルとフェノールの反応によりクマリンが合成できることも報告した。しかしながら、この反応では高価なパラジウムや白金触媒を用いるため、より安価な触媒の開発が望まれていた。

一方、鉄は地球に豊富に存在する安価な、毒性の低い金属である。近年、貴金属の代替品として注目され、種々の有機合成反応触媒に応用されてきている。我々は、 $FeCl_3$ と AgOTf から調製した鉄触媒がアルキンのヒドロアリール化反応に有用であることを見出し報告した ¹⁾。今回、この反応をフェノールとプロピオル酸の反応に応用したところ、クマリン誘導体が簡便に合成できることを見出したので報告する ²⁾。

まず、FeCl₃と AgOTf をトリフルオロ酢酸(TFA)とジクロロエタン(DCE)溶液中室温で 10 分間撹拌後、フェノール(1)とプロピオル酸(2)を加えて反応させた。後処理後生成物をカラムクロマトグラフィーにより分離すると、クマリン誘導体が良好な収率で生成することがわかった。興味あることに、鉄触媒を用いるクマリン合成反応は、これまでのパラジウム触媒を用いる反応よりも良い収率でクマリンを与えた。

<参考文献>

1) (a) Hashimoto, T.; Izumi, T.; Kutubi, M. S.; Kitamura, T. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 761. (b) Hashimoto, T.; Kutubi, M. S.; Izumi, T.; Rahman, M. A.; Kitamura, T. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 99.

2) M. S. Kutubi, T. Hashimoto, T. Kitamura, *Synthesis* **2011**, in press.

発表者紹介

氏名 Md. Shahajahan Kutubi

(えむでぃ しゃはじゃはん くつび)

所属 佐賀大学大学院工学系研究科

エネルギー物質科学専攻 学年 D2

研究室 北村研究室

