



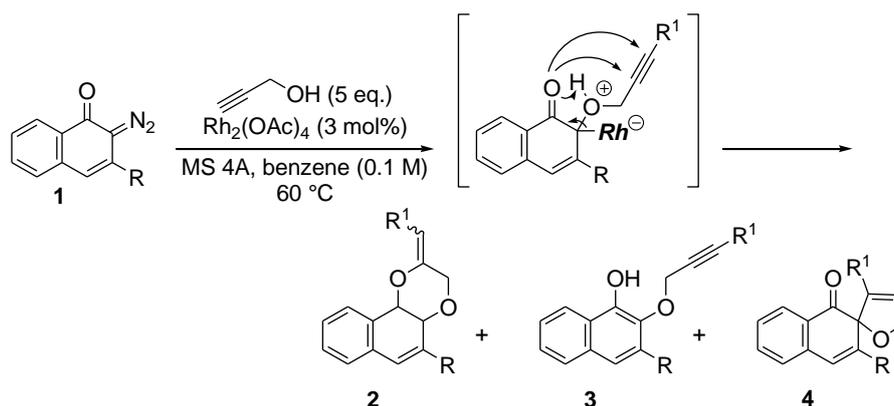
## ジアゾナフトキノンをを用いるベンゾジオキサン類合成法の開発 Synthesis of benzodioxane derivatives from diazonaphthoquinones

西村知晃、大塚孔太、下岡弘和、岡内辰夫、北村 充（九工大院工）

ジアゾナフトキノンはもっぱらフォトレジストに用いられている化合物であるが、我々は当ナフトールから一段階で合成する方法を開発し<sup>1)</sup>、ジアゾナフトキノンをを用いる芳香族化合物の合成法に取り組んでいる。

$\alpha$ -ジアゾカルボニル化合物は金属触媒存在下、対応する金属カルベンを生じ、これを中間体とする様々な合成法が開発されている。例えば、アルキンやアルケンとの反応による三員環形成や、アルコールとの反応による O-H 挿入反応などが知られている。

今回我々は、Rh 触媒存在下、アルキンとアルコールの両方の性質を持つプロパルギルアルコールを用いてジアゾナフトキノンの反応を試みたところ、ベンゾジオキサン誘導体を与えることを見出した。すなわち、3 位にカルボニルを有するジアゾナフトキノンのベンゼン溶液に、酢酸ロジウム触媒を加えて反応させると、ベンゾジオキサン **2** が高収率で得られることが分かった (Runs 1-3)。一方、3 位の置換基 R がアルキル基や水素のジアゾナフトキノンの場合はベンゾジオキサン **2** の他に、O-H 挿入体 **3** やスピロ環化体 **4** も得られた (Run 4)。また、内部アルキンのプロパルギルアルコールを用いた場合、3 位にカルボニルを有するジアゾナフトキノンの反応でもベンゾジオキサン **2** は得られず、O-H 挿入体 **3** 及びスピロ環化体 **4** が得られた (Runs 5,6)。



Run	R	R <sup>1</sup>	2	3	4
1	CO <sub>2</sub> Me	H	94%	0%	1%
2	CONHPh	H	79%	0%	trace
3	COPh	H	82%	0%	4%
4	Me	H	31%	40%	25%
5	CO <sub>2</sub> Me	Me	0%	38%	34%
6	CO <sub>2</sub> Me	TMS	0%	88%	0%

### <参考文献>

1) M. Kitamura, N. Tashiro, R. Sakata, T. Okauchi, *Synlett* **2010**, 2503-2505

### 発表者紹介

氏名 西村知晃（にしむらともあき）  
 所属 九州工業大学大学院工学府  
 物質工学専攻  
 学年 修士2年  
 研究室 有機合成化学第二研究室

