

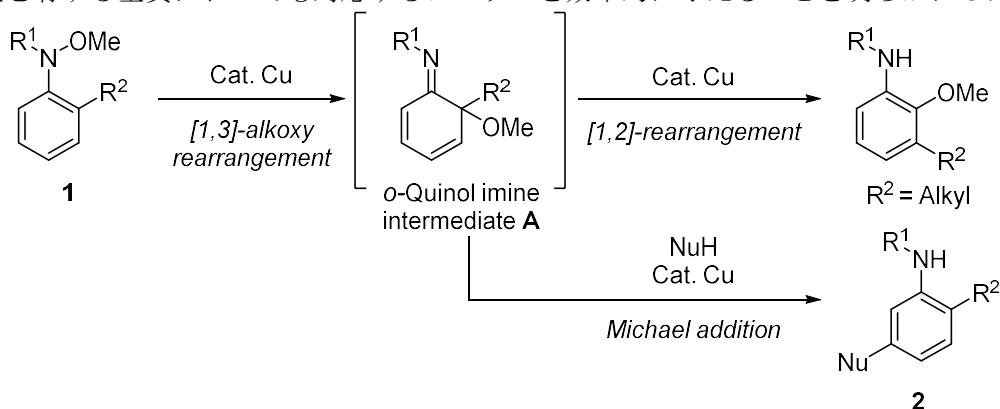


## 銅触媒によるカスケード型[1,3]-アルコキシ転位-マイケル付加反応 Cu-catalyzed [1,3]-alkoxy rearrangement-Michael addition cascade reaction

田代 大樹、石田 恭裕、中村 達、寺田 真浩（東北大院理）

アニリン化合物はアミノ基の高い電子供与性から求電子置換反応においてオルト-パラ配向性を示すため、メタ位選択的に官能基を導入する手法の開発は挑戦的な課題である。近年、遷移金属触媒による C-H 活性化を基点とする官能基化の手法が盛んに研究されているが、この手法ではパラ位に置換基を有する基質を用いると効率的に目的物を得ることが難しく、基質によってはメタ位が二官能基化されてしまう問題を抱えている<sup>(1)</sup>。

近年、当研究室は *N*-アルコキシアニリンに対しカチオン性銅触媒を作用させることで窒素上のアルコキシ基が芳香環状に転位する触媒的[1,3]-転位反応を報告している<sup>(2)</sup>。さらに、本反応において、オルト位に置換基を有する *N*-アルコキシアニリン **1** を用いると、[1,3]-アルコキシ転位により発生するオルト-キノールイミン中間体 **A** を経由し、セミピナコール型の[1,2]-転位が連続的に進行することを明らかにしている<sup>(3)</sup>。この結果をもとに、我々はオルト位に置換基を有する *N*-アルコキシアニリンの触媒的[1,3]-アルコキシ転位反応により生じる  $\alpha$ -キノールイミンの共役イミン部位がマイケルアクセプターとしての反応性を示し、求核剤の付加を経て、メタ置換型アニリンが得られるのではないかと考えた。この作業仮説の下、我々はカチオン性銅触媒存在下、オルト置換 *N*-アルコキシアニリン **1** に対して種々の求核剤を作用させたところ、対応するメタ置換型アニリン **2** が良好な収率で得られることを見出した。検討の結果、パラ位に酸化されやすい官能基や電子求引性の官能基を有する基質においても対応するアニリンを効率的に与えることを明らかにした。



### <参考文献>

- 1) (a) Phipps, R. J.; Gaunt, M. J. *Science* **2009**, 323, 1593. (b) Davis, H. J.; Mihai, M. T.; Phipps, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 12759.
- 2) Nakamura, I.; Jo, T.; Ishida, Y.; Tashiro, H.; Terada, M. *Org. Lett.* **2017**, 19, 3059.
- 3) 石田 恭裕, 第 64 回有機金属化学討論会要旨集, **2017**, 53.

### 発表者紹介

- 氏名 田代 大樹 (たしろ ひろき)  
 所属 東北大学大学院 理学研究科 化学専攻  
 学年 博士課程後期 1 年  
 研究室 反応有機化学研究室  
 E-mail [hiroki.tashiro.t8@dc.tohoku.ac.jp](mailto:hiroki.tashiro.t8@dc.tohoku.ac.jp)

