

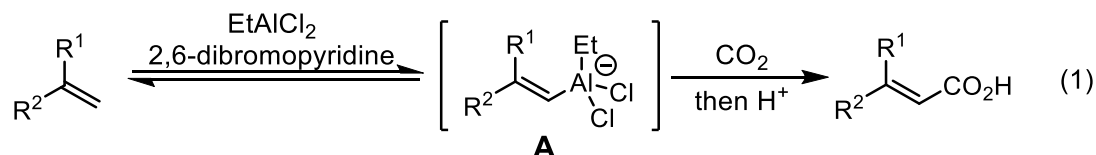


**アルミニウム Lewis 酸と 2,6-ジブロモピリジンを用いた  
カルボン酸クロリドによるアルケンのアシル化  
Aluminium-based Lewis acid and 2,6-dibromopyridine-mediated  
acylation of alkenes with acyl chlorides.**

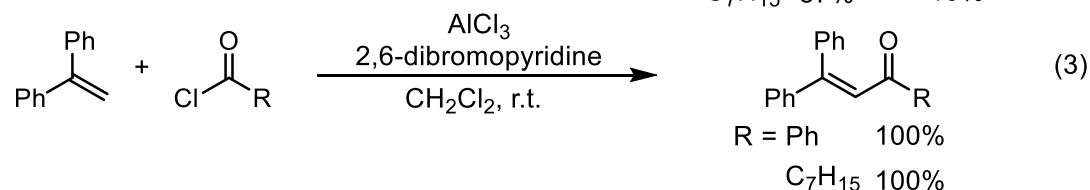
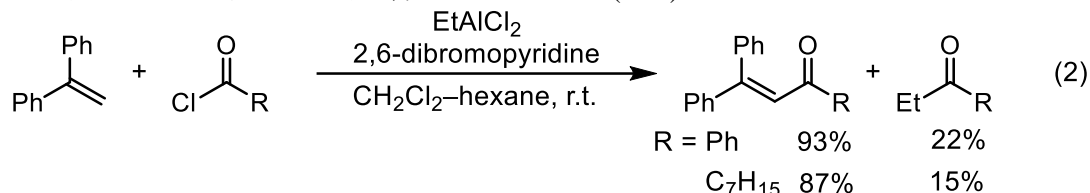
國澤 主, 吉居雄司, 田中信也, 服部徹太郎 (東北大院工)

$\alpha,\beta$ -不飽和ケトンには、生理活性天然物に数多く見られる骨格であり、また、その反応性の高さから、合成中間体として広く利用されている。アルケンのアシル化は、アシリウムがアルケンに付加して生じるカチオン中間体からのプロトンの脱離が、アシル基が強く電子を吸引する場合を除いて自発的に進行せず、基質の重合が優先しやすい。カチオン中間体にハロゲンが付加した生成物を塩基性条件で後処理することにより置換体が得られる例も報告されているが、基質適用性が低く、収率も中程度にとどまっている。種々のアルケン類をアシル化する一般的な手法が確立できれば有機合成化学上有用な手法となり得る。

我々は最近、 $\text{EtAlCl}_2$  と 2,6-ジブロモピリジンのようなかさ高い弱塩基を組み合わせると、二酸化炭素圧下に、アルケンのカルボキシル化が進行することを見出した<sup>2,3)</sup>。この反応は、 $\text{EtAlCl}_2$  がアルケンに求電子付加して生じたアルミニウムアート錯体 **A** が炭酸化されることで進行する(式 1)。本研究では、この知見をカルボン酸クロリドに展開し、アルケンのアシル化を開発した。



1,1-ジフェニルエチレンを  $\text{EtAlCl}_2$  と 2,6-ジクロロピリジン存在下、カルボン酸クロリドによりアシル化したところ、高収率で対応するエノンが得られたが、 $\text{EtAlCl}_2$  とカルボン酸クロリド由来のケトンが副生した(式 2)。そこで、 $\text{EtAlCl}_2$  に代えて  $\text{AlCl}_3$  を用いたところ、副生成物を生成することなく目的のエノンのみを定量的に得ることができた(式 3)。



<参考文献>

- 1) Snider, B. B.; Jackson, A. C. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 5395.
- 2) Tanaka, S.; Watanabe, K.; Tanaka, Y.; Hattori, T. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2576.
- 3) Tanaka, S.; Chiba, M.; Saito, Y.; Yamamoto, T.; Hattori, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, *90*, 419.

発表者紹介

氏名    國澤 主 (くにさわ つかさ)  
所属    東北大学大学院工学研究科 バイオ工学専攻  
          生体分子化学講座 応用有機合成化学分野  
職        修士 2 年  
研究室  服部研究室

