

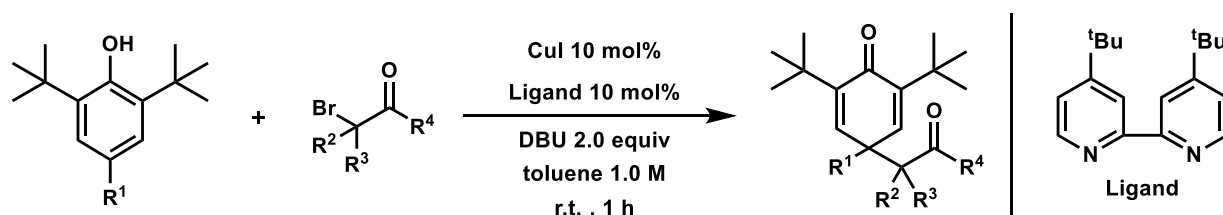


銅触媒脱芳香族付加反応による室温下での隣接第四級炭素構築法開発 The Cu-catalyzed dearomatization / addition reaction at room temperature for the construction of vicinal quaternary carbons

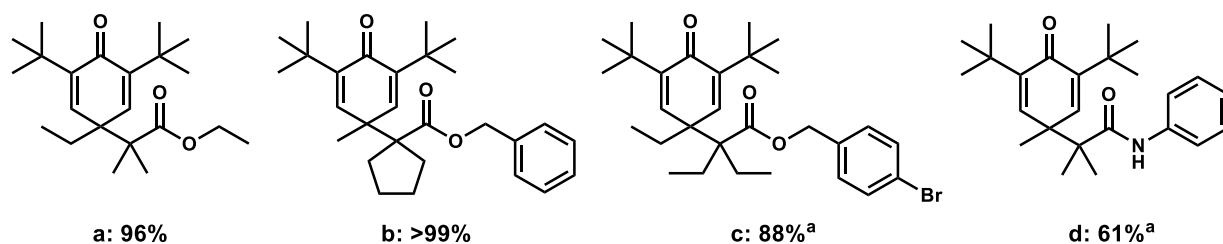
土屋 直輝、西形 孝司 (山口大学大学院創成科学研究科)

芳香族化合物に対する脱芳香族付加反応は、金属触媒などの存在下アリール基をはじめとするさまざまな求核剤を導入する反応が数多く報告されてきた¹⁾。芳香環への付加はエネルギー的に不利なため分子内で反応を行うことが有利である。また、付加後の生成物が不安定なことも脱芳香族付加反応開発が困難な理由の一つである。そのため、これまでの反応では合成できる骨格に制限があり、かつ、分子間反応の形式で第三級アルキル基のような立体的にかさ高い置換基を導入した例は非常に少ないのが現状である。この課題を解決するために我々は、銅触媒存在下においてフェノール誘導体へ α -ブromoカルボニル化合物から生じる第三級アルキルラジカルを反応させることができれば、立体的に非常にかさ高い隣接第四級炭素を有する脱芳香族化合物を生成できるのではないかと考えた。

以上の背景のもと、銅触媒を用いて塩基、溶媒、温度などのさまざまな効果を検討したところ、室温、1時間で以下の条件で反応を行ったときに単離収率で最高の96%で目的生成物を得ることに成功した²⁾。



また、さまざまな基質検討を行うと、bのようなR¹の立体障害が大きくなった基質を用いた場合やcのような環状の置換基を有する α -ブromoエステルを用いた場合、非常に高収率で生成物を得ることができた。dのようなR²、R³の立体障害が大きい基質を用いた場合でも88%の高収率で反応が進行した。さらに、本反応では α -ブromoアミドを用いた場合でも良好な収率で生成物を得られた。本発表では、各検討結果の詳細や推定反応機構についても併せて報告する。



^a Reaction time 20 h

<参考文献>

1) C.-X. Zhuo, W. Zhang, S.-L. You, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12662

2) N. Tsuchiya, T. Nishikata, submitted.

発表者紹介

氏名 土屋 直輝 (つちや なおき)
所属 山口大学大学院 創成科学研究科
化学系専攻
学年 博士前期課程1年
研究室 有機化学研究室

