

## 白金錯体触媒存在下、ホルミル基をカルボニル源とする有機ハロゲン化合物からのカルボニル化合物の合成

(京大院工) ○田中 伸幸・三浦 理紗子・木村 祐・近藤 輝幸

Platinum Complex-Catalyzed Synthesis of Carbonyl Compounds from Organic Iodides and Formyl Compounds without Use of Carbon Monoxide

(Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○Nobuyuki Tanaka, Risako Miura, Yu Kimura, Teruyuki Kondo

Carbon monoxide (CO) is one of the most important carbonyl sources in organic and industrial chemistry, and has long been used for synthesis of various carbonyl compounds. However, CO is a colorless, odorless, and highly toxic gas, and should be handled with extreme caution. When the carbonylation reactions were carried out under high pressure of CO, the use of an autoclave should be required.

Accordingly, our interest is focused on the reactivity of formyl compounds such as formamides and aldehydes, and recently, we succeeded in developing platinum complex-catalyzed dehydrohalogenative coupling of organic iodides with formamides without use of highly toxic CO to give the corresponding various carbonyl compounds such as carboxamides.

In this study, we report novel platinum complex-catalyzed dehydrohalogenative coupling reaction of benzyl iodide **1a** and 1-iodohexane **1b** with benzaldehyde **2a** under an argon atmosphere without use of CO, in which a formyl group of benzaldehyde operates alternative carbonyl source, to give the corresponding unsymmetric ketones in **3a** and **3b** in the yield of 72% and 32%, respectively.

**Keywords:** Platinum Catalyst; Carbonyl Compounds; Organic Iodides; Formyl Compounds

一酸化炭素は、最も重要なカルボニル源の一つであり、実験室レベルおよび工業プロセスにおいて、古くから利用されてきた。しかしながら、一酸化炭素は、無色無臭で毒性の高い気体であり、取扱いに注意が必要である。さらに、一酸化炭素加圧下でカルボニル化反応を行う際には、オートクレーブ等の加圧反応装置を用いる必要がある。

最近、我々は、白金錯体触媒を用いる有機ヨウ化物とギ酸アミドとの脱 HI を経るカップリング反応により、対応するカルボン酸アミド誘導体が高収率かつ高選択的に得られることを見出した。本反応では、ギ酸アミドのホルミル基が、毒性の高い一酸化炭素の代替として作用している。

そこで本研究では、白金錯体触媒を用いる有機ハロゲン化合物 **1a** および **1b** とベンズアルデヒド **2a** との反応について、詳細な検討を行った。その結果、一酸化炭素を用いることなく、アルゴン雰囲気下、有機ハロゲン化合物 **1a** および **1b** とアルデヒド **2a** との脱 HI を経るカップリング反応が良好に進行し、対応する非対称ケトン **3a** および **3b** がそれぞれ収率 72% および 32% で得られることを見出した。

