

プロピルケトンとアリル炭酸エステルからのパラジウム触媒脱水素型置換ベンゼン合成の改良

(東京工科大工) ○小池健太・上野 聡

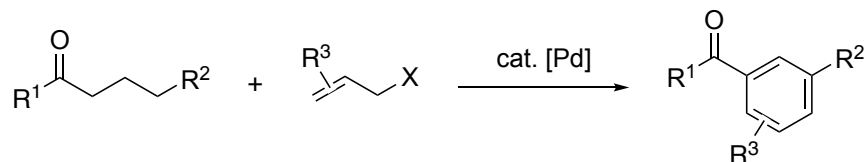
Improvement of Palladium-Catalyzed Dehydrogenative Substituted Benzene Synthesis from Propyl Ketones and Allyl Carbonates (*School of Engineering, Tokyo University of Technology*)

○Kenta Koike, Satoshi Ueno

Synthetic methods of substituted benzenes are roughly classified into two methods: a method of introducing a substituent on an aromatic ring and a method of constructing the aromatic ring itself. In the method of constructing the aromatic ring itself, highly unsaturated substrates, such as an alkyne or an alkene, is used. However, some of these substrates are unstable and not easily available. On the other hand, our research group has developed synthetic methods that utilizes α,β -unsaturated carbonyl compounds generated in situ by nickel- and palladium-catalyzed dehydrogenation of saturated carbonyl compounds. In this series of studies, we found that 3-phenylpropyl ketone reacted with methyl allyl carbonate in the presence of a catalytic amount of palladium catalyst to give *m*-phenyl aromatic ketones in good yields. Herein, the reaction with a variety of propyl ketones and allylating reagents was investigated. Furthermore, the detailed investigation on the reaction pathway made it possible to significantly improve the reaction efficiency.

Keywords : *Palladium Catalyst; Ketone; Substituted Benzene; Dehydrogenation; Aromatization*

置換ベンゼンの合成法は、芳香環上に置換基を導入する方法と芳香環自体を構築する方法に大別される。芳香環自体を構築する方法では、アルキンやアルケンなどの不飽和度の高い基質が利用されることが多い。しかし、不飽和度の高い化合物は不安定なものが多く入手容易でない。ところで、当研究グループではこれまでに飽和カルボニル化合物の触媒的脱水素化により系中で生じた α,β -不飽和カルボニル化合物を有機合成に利用する合成手法を開発してきた¹⁾。この一連の研究において、触媒量のパラジウム触媒存在下、3-フェニルプロピルケトンとアリル炭酸メチルと反応させると脱水素芳香族化により *m*-フェニル芳香族ケトンが良好な収率で得られることを既に見出している。今回、様々な置換基をもつプロピルケトンと置換アリル化剤との反応による脱水素芳香族化を行った。さらに、反応経路に関する詳細な調査から反応効率を大幅に改良することができた。



- 1) (a) S. Ueno, R. Shimizu, R. Kuwano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4543. (b) S. Ueno, R. Shimizu, R. Maeda, R. Kuwano, *Synlett* **2012**, 23, 1639. (c) S. Ueno, R. Maeda, S. Yasuoka, R. Kuwano, *Chem. Lett.* **2013**, 42, 40.