

パラジウム触媒を用いたシクロブタノンの炭素-炭素結合切断を経るエステルの合成

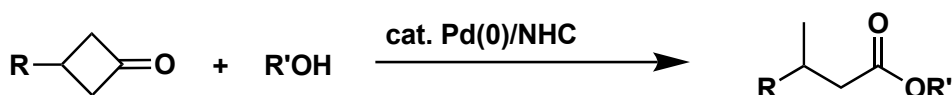
(阪大院工) 阿野 勇介・○楊 和宗・茶谷 直人

Palladium-Catalyzed Reaction of Cyclobutanones Forming Esters via the Cleavage of Carbon-Carbon Bond (*Faculty of Engineering, Osaka University*) Yusuke Ano, ○Kazumune Yo, Naoto Chatani

Transformation via the cleavage of carbon-carbon bonds has attracted much attention as a synthetic method involving the reformation of molecular framework. In 1994, Murakami reported a rhodium-catalyzed cleavage of carbonyl carbon-carbon bonds in cyclic ketones, which opened up the development of various catalytic reactions involving the carbon-carbon bond activation of ketones. In this regard, Murakami reported a rhodium-catalyzed reaction of cyclobutanones with alcohols or phenols to form esters. Cramer reported a rhodium-catalyzed intramolecular carboacylation of aldehydes and ketones using cyclobutanones, giving bicyclic lactones. Recently, we have also developed a palladium-catalyzed isomerization of cyclobutanones using an *N*-heterocyclic carbene as a ligand. Herein, we present that the use of alcohol as a nucleophile in this reaction leads to the production of acyclic esters.

Keywords: *Palladium Catalyst, Cyclobutanone, Carbon-Carbon Bond Cleavage, Ester Synthesis, N-Heterocyclic Carbene Ligand*

有機化合物を構築する炭素-炭素結合の切断を経る変換反応は、骨格の改変を伴う合成手法として注目されている。1994年に村上らがロジウム触媒による環状ケトンのカルボニル炭素-炭素結合の切断反応を報告して以降¹⁾、これを鍵過程とする触媒反応が広く研究されてきた²⁾。村上らはロジウム触媒存在下、シクロブタノンとアルコールやフェノールの反応により、シクロブタノンの開環を経てエステルが得られることを報告している³⁾。また、Cramerらはロジウム触媒存在下、シクロブタノンを用いたアルデヒドまたはケトンの分子内カルボアシル化による二環式ラクトンの合成を報告している⁴⁾。一方、当研究室では最近 *N*-ヘテロ環状カルベン配位子を有するパラジウム触媒を用いたシクロブタノンの異性化反応を見出している⁵⁾。今回、本触媒反応において求核剤としてアルコールを用いると、対応する直鎖のエステルが得られることを見出したので報告する。



1) Murakami, M.; Amii, H.; Ito, Y. *Nature* **1994**, 370, 540.

2) Murakami, M.; Ishida, N. *Chem. Rev.* **2021**, 121, 264.

3) (a) Murakami, M.; Tsuruta, T.; Ito, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 2484. (b) Matsuda, T.; Shigeno, M.; Maruyama, Y.; Murakami, M. *Chem. Lett.* **2007**, 36, 744.

4) Souillart, L.; Cramer, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 9640.

5) Ano, Y.; Takahashi, D.; Chatani, N. *The 101th CSJ Annual Meeting*, A16-3am-04. (2020)