

パラジウム触媒によるジアリールケトンの還元的官能基化反応

(早大院先進理工) ○崎原 盛敬・黒澤 美樹・山口 潤一郎

Pd-Catalyzed Reductive Functionalization of Diarylketones (*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*)

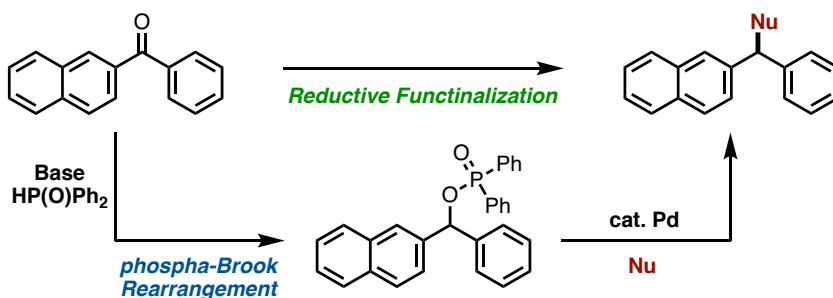
○Moriaki Sakihara, Miki B. Kurosawa, Junichiro Yamaguchi

We have developed a Pd-catalyzed reductive hetero-functionalization of diarylketones. Diarylketones reacted with diphenylphosphine oxide and heteronucleophiles in the presence of a palladium catalyst, benzylic substitution following the [1,2]-phospha-Brook rearrangement proceeds to give hetero-substituted diarylmethanes. Heteronucleophiles containing nitrogen, oxygen and sulfur atoms were applicable to this reaction.

Keywords : Palladium; Reductive Reaction; Diaryl Ketones; Functionalization; Phospha-Brook Rearrangement

置換ジアリールメタン化合物は医薬品候補化合物や染料、天然有機化合物にも多くみられる部分骨格であり、効率的な合成手法の開発が望まれる。我々は最近、パラジウム触媒存在下、芳香族エステル及び、ジアリールケトンの還元的変換反応を見いだした¹⁾。ジアリールケトンにジフェニルホスフィンオキシドと塩基を作用させることで **phospha-Brook** 転位が進行し、中間体としてジアリールメチルホスフィナートが生成する。続いて還元、アリール化、二量化により、各々工程でジアリールメタン、トリアリールメタン、テトラアリールエタンを与える。本反応条件に種々のヘテロ求核剤を共存させれば、より多様な置換ジアリールメタン類が得られると考えた。

ジアリールケトンに対してパラジウム触媒存在下、ジフェニルホスフィンオキシド、塩基、種々のヘテロ求核剤を作用させると置換ジアリールメタン誘導体が得られた。本反応には窒素、硫黄、酸素原子をもつ種々のヘテロ求核剤が適用可能であった。本反応はホスフィナート中間体の単離を必要とせず、ジアリールケトンから置換ジアリールメタン誘導体へ直接変換できる。



- 1) (a) Kurosawa, M. B.; Isshiki, R.; Muto, K.; Yamaguchi, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 7386–7392.
- (b) Kurosawa, M. B.; Watanabe, M.; Kato, K.; Muto, K.; Yamaguchi, J. *manuscript in preparation*.