ハロアレーンの触媒的二炭素官能基化反応を用いた二環式化合物の合成

(早大院先進理工 [1]・早大高等研 [2])
○福原 侑希 [1]・加藤 弘基 [1]・宮﨑 龍也 [1]・武藤 慶 [2]・山口 潤一郎 [1]

Catalytic Dual C–C Bond Formation of Haloarenes Leading to Bicyclic Compounds

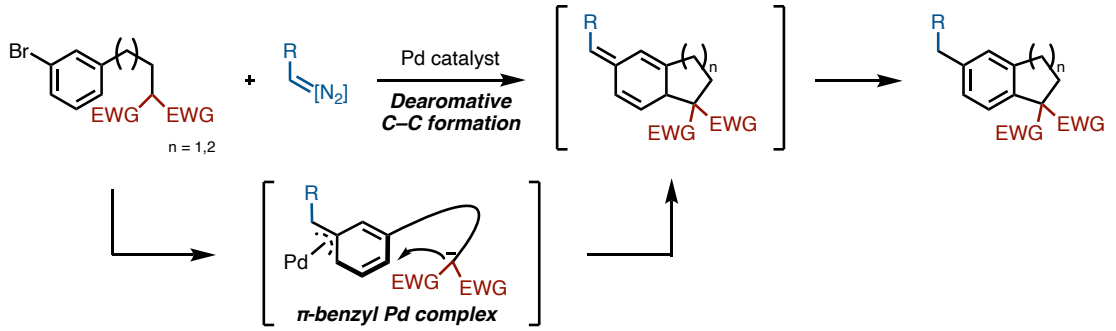
([1]*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*, [2]*Institute for Advanced Study, Waseda University*)
○Yuki Fukuhara,[1] Hiroki Kato,[1] Ryuya Miyazaki,[1] Kei Muto,[1] Junichiro Yamaguchi[1]

We have developed a Pd-catalyzed dual C–C bond formation of haloarenes bearing a nucleophilic carbon alkyl chain with diazo compounds to construct bicyclic carbon skeletons. The key for this reaction is an intramolecular C–C bond formation on a benzyl palladium intermediate. This reaction allowed for the synthesis of a variety of indane and tetralin frameworks.

Keywords : Palladium; Arenes; Benzyl Palladium; Carbene; Diazo Compounds

インダンやテトラリン骨格をもつ芳香族二環式化合物は、医薬品や天然物に見られる重要分子群である。これらの分子の合成法として、分子内環化反応による芳香環 C–C 結合形成を用いる手法が多く知られる [1)]。これらの手法は、通常一度の反応で一つの C–C 結合を形成する。それに対し、環化と同時に芳香環上の他の位置も化学修飾できれば、一挙に多様な芳香族二環式化合物を創出できる。

一方で、当研究室は最近、パラジウム触媒存在下、ブロモアレーンとジアゾ化合物、マロン酸エステル類との三成分連結型脱芳香族的二炭素官能基化を報告した [2)]。本反応はブロモアレーンとジアゾ化合物がパラジウムと反応し、π-ベンジル Pd 中間体を経由して進行する。今回、マロナートなどの炭素求核部位をもつブロモアレーンを用いれば、生じる π-ベンジル Pd 中間体において分子内求核置換反応が起こり、二環式化合物が合成できると考えた。実際に検討したところ、パラジウム触媒存在下、炭素求核部位をもつブロモアレーンとジアゾ化合物との脱芳香族的二炭素官能基化が進行し、生成物の再芳香族化を経てインダンやテトラリン類が得られることがわかった。



1) Gabriele, B.; Mancuso, R.; Veltri, L. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 5056–5094.
2) Kato, H.; Musha, I.; Komatsuda, M.; Muto, K.; Yamaguchi, J. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 8779–8784.

© The Chemical Society of Japan