

・イオン液体中におけるインジウムを用いた α または β 位に酸素官能基を有するカルボニル化合物のアリル化反応

(名工大院工) ○河内 佑己・平下 恒久

Indium-mediated allylation of α - or β -oxygenated carbonyl compounds in ionic liquids (Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology) ○KAWACHI, Yuki; HIRASHITA, Tsunehisa

Indium-mediated allylation of carbonyl compounds bearing OH or OMe groups at the α or β -positions in ionic liquids, including [bmim][X], [emim][X] and [bpy][X] (where X = BF₄, OTf, PF₆, (CN)₂N, Br) was examined. A much larger preference for the chelate-controlled product (18.5 to 21.7-fold) was observed in [bmim][PF₆], [emim][BF₄] and [bpy][BF₄] than those performed in water or THF.

Keywords : Indium; Ionic liquids; Allylation; Carbonyl compounds; Chelation

インジウムを用いた α 位に OMe 基をもつカルボニル化合物のアリル化は、キレート制御型生成物が優先的に生成し、この選択性は溶媒の選択や塩の添加によって大きく変化することが報告されている¹⁾。今回 α または β 位に OH 基または OMe 基をもつカルボニル化合物の種々のイオン液体中のアリルインジウム反応剤によるアリル化におけるキレート選択性の発現について研究した。

インジウムを用いた 2-メトキシシクロヘキサノン (**1**) と臭化アリル (**2**) の Barbier 型の反応を各種イオン液体中で検討した。[bmim][PF₆]中の反応では、キレート制御型生成物 **3a** が THF 中 (9.0 倍)¹⁾、水中 (12.5 倍)¹⁾ よりも高い、18.5 倍優先的に得られた (entry 1)。イオン液体のカチオン部を[bmim]に固定しアニオン部を検討したところ、[(CN)₂N]、[BF₄]および[OTf]の順に選択性が低下し (entries 2–4)、ブロミドを添加すると更に低い選択性を示した (entry 5)。アニオン部を[BF₄]とし、カチオン部を[emim]および[bpy]中で反応を行うと[bpy]を用いた場合に 21.7 倍と最も高い選択性が発現した (entries 6 and 7)。 β 位に OH 基をもつケトンでも同様の傾向がみられ、[bmim][PF₆]中の反応では THF 中 (1.35 倍) および水中 (1.72 倍) と比較して高い選択性 (3.24 倍) を示した。

Table 1. Allylation of 2-methoxy cyclohexanon in ionic liquids^a

entry	ionic liquid	time (h)	yield (%) ^b	3a:3b ^c	
1	[PF ₆]	5.0	73	18.5:1	
2	[(CN) ₂ N]	3.0	89	14.9:1	
3	[BF ₄]	5.0	83	11.8:1	
4	[OTf]	5.0	77	11.3:1	
5	[Br]:[BF ₄]	2.5	70	10.5:1	
6	[Et-N ⁺ (Me) ₂][BF ₄]	5.0	83	19.0:1	
7	[Bu-N ⁺ (Me) ₂][BF ₄]	5.0	64	21.7:1	

^aAll reactions were performed with **1** (1.0 mmol), **2** (1.6 mmol), indium (1.0 mmol) in solvent (1.0 mL). ^bNMR yield. ^cDetermined by ¹H NMR.

1) Paquette, A. L.; Lobben, C. P., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1917–1930.