

ニトロ基の Fries 型転位による *o*-ニトロフェノールの合成

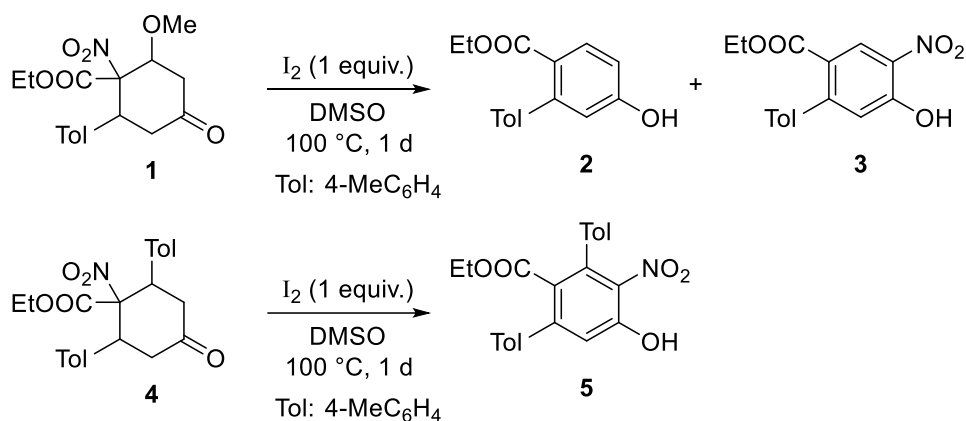
(高知工大環境理工) ○濱田拓実・岩井健人・西脇永敏

Synthesis of *o*-nitrophenols via Fries-type Rearrangement of a Nitro Group (*Graduate School of Engineering, Kochi University of Technology*) ○Takumi Hamada, Kento Iwai, Nagatoshi Nishiwaki

Multiply functionalized cyclohexanone **1** was readily prepared by cycloaddition of α -nitrocinnamate and Danishefsky's diene. When cyclohexanone **1** was treated with iodine in a DMSO solution, elimination of nitrous acid and methanol occurred to afford 4-functionalized 3-arylphenols **2** and **3**. The latter product **3** should be formed via [1,3] rearrangement of a nitro group, and only reaction related to the rearrangement was reported by Clemens in 1977^{a)}. This experimental fact prompted us to study the generalization of this rearrangement using simple cyclohexanone **4** prepared from dibenzalacetone and ethyl nitroacetate. When cyclohexanone **4** was subjected to the reaction under the same conditions the nitro group migrated from the 4- to 2-position, leading to afford tetrasubstituted phenol **5**.

Keywords : Cyclohexanone; *o*-Nitrophenol; Nitro Group Rearrangement; Iodine-DMSO Oxidation

多置換シクロヘキサノンの合成およびその化学変換に関する検討過程において、新規な反応を見出した。シクロヘキサノン **1** に対して、ヨウ素-DMSO 系を用いて酸化芳香族化を図ったところ、目的とするフェノール **2** に加えて三置換フェノール **3** が生成していることを見出した。後者の生成物 **3** は 4 位のニトロ基の[1,3]転位を経由して生成していると考えられ、類似の反応が Clemens らによって報告されているのみであった¹⁾。本反応に興味をもち、一般化を図るためジベンザルアセトンとニトロ酢酸エチルから調製したシクロヘキサノン **4** を同条件下で反応させたところ、本系においてもニトロ基の転位が進行する様子が観察され、対応する四置換フェノール **5** を与えることを明らかにした。加えて、反応条件や反応様式に関する検討も行なったので、併せて報告する。



- a) Rearrangement of nitro group of 4-nitrocyclohexadienone has been reported. Clemens, A. H.; Hartshorn, H. P.; Richards, K. E.; Wright, G. J. *Aust. J. Chem.* **1977**, *30*, 113.