

phospha-Brook 転位を利用した芳香族 α -ケトエステル及び α -ジケトンの脱酸素型官能基化反応

(早大院先進理工) ○崎原 盛敬・黒澤 美樹・山口 潤一郎

Deoxygenative Functionalization of Aromatic α -Ketoesters and α -Diketones by phospha-Brook Rearrangement (*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*) ○Moriaki Sakihara, Miki B. Kurosawa, Junichiro Yamaguchi

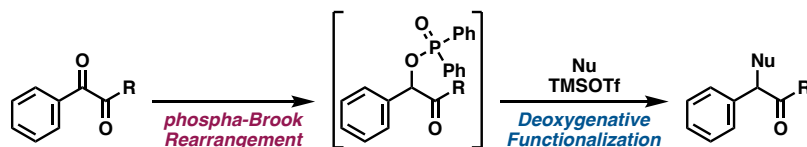
We have developed deoxygenative functionalizations of aromatic α -ketoesters and α -diketones by phospha-Brook rearrangement. The key for this reaction is the activation of the phosphinate resulting from the phospha-Brook rearrangement by TMSOTf. This reaction proceeds aromatic α -ketoesters and α -diketones with various nucleophiles to afford the corresponding benzyl functionalized products.

Keywords : Aromatic α -Ketoester, Aromatic α -Diketone, Trimethylsilyl Triflate, Deoxygenative Functionalization, Phospha-Brook Rearrangement

我々は最近、phospha-Brook 転位を駆動力とした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を開発した¹⁾。この反応は種々のジアリールケトン、及び求核剤で進行するものの、その他の芳香族カルボニル化合物には適用できず、基質適用範囲に限界があった。

一方、2005 年に向山らによってベンジルホスフィナートのアリル化反応が報告された²⁾。この反応では TMSOTf を添加してベンジルホスフィナートを活性化することで、アリル化剤との S_N2 反応が進行しベンジル位がアリル化された化合物を与える。そこで我々は、この反応と芳香族カルボニル化合物の phospha-Brook 転位を組み合わせれば、形式的な脱酸素を伴ってベンジル位を官能基化できると考えた。つまり、芳香族カルボニル化合物の phospha-Brook 転位により得られるベンジルホスフィナートを、TMSOTf により活性化すれば、続く求核剤との S_N2 反応が進行すると想定した。

実際に、芳香族 α -ケトエステル及び α -ジケトンに対して、ジフェニルホスフィンオキシド、塩基、TMSOTf、種々の求核剤を作用させると望みの置換体を得られた。本反応条件は、アミノ化、チオエーテル化、アシルオキシ化、アリル化など様々な変換が可能であった。



1) a) Kurosawa, M. B.; Kato, K.; Muto, K.; Yamaguchi, J. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 10743–10751. b) Sakihara, M.; Kurosawa, M. B.; Yamaguchi, J. *The 102th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan*, **2022**, D203-1pm-12.

2) Kobashi, Y.; Minowa, T.; Mukaiyama, T. *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 756–757.