

ベンジルパラジウムを鍵とする不活性芳香族の脱芳香族的官能基化

(早大高等研) ○武藤 慶

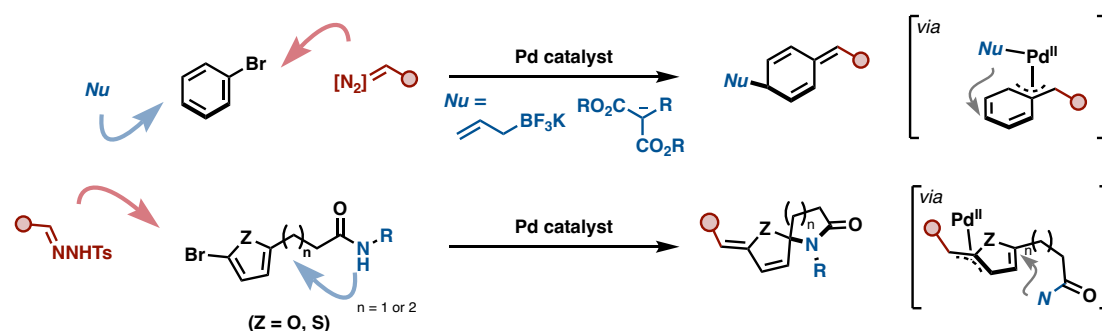
Dearomative Functionalization of Benzenoids through Benzyl Palladiums (*Waseda Institute for Advanced Study, Waseda University*) ○Kei Muto

We have developed a series of Pd-catalyzed dearomative functionalization of haloarenes with diazo compounds and nucleophiles. The key for this methodology is the action of palladiums, haloarenes, and diazo species to generate benzyl-palladium intermediate. This intermediate can react with allyl metals, malonates, and amines (intramolecularly), achieving dearomative allylation, alkylation, and azaspirocyclization, respectively.

Keywords : Arenes; Dearomatization; Alicyclic Molecules; Palladium Catalyst; Benzyl Complex

脱芳香族的官能基化反応は、豊富な化学フィードストックである芳香族分子の構造的複雑性を高め、三次元構造をもつ脂環式分子を合成できる強力な手法である。当該手法はいくつか例があるものの、大半がフェノールやインドール、アジン類を対象とする。より一般的なベンゼンやナフタレンなどのベンゼノイド類は反応性が低く、その脱芳香族的官能基化には毒性金属反応剤や芳香環を過剰量用いる必要がある。

今回、我々は Pd 触媒によるハロアレーンとジアゾ化合物、種々の求核剤との脱芳香族的官能基化反応の開発に成功した。ハロアレーンとジアゾ化合物種がパラジウムと反応してベンジルパラジウムを生成することが鍵である。求核剤としてアリル金属やマロン酸エステル、アミドやアミン(分子内)を反応させるとベンジルパラジウムの芳香環上での結合形成反応が進行し、脱芳香族的アリル化やアルキル化、アザスピロ環化できることを見いだした¹⁻³⁾。いずれの反応も、一当量の低反応性ベンゼノイドやヘテロ芳香環など様々な芳香環に対して進行する。



- 1) Komatsuda, M.; Kato, H.; Muto, K.; Yamaguchi, J. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 8991–8995.
- 2) Kato, H.; Musha, I.; Komatsuda, M.; Muto, K.; Yamaguchi, J. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 8779–8784.
- 3) Yanagimoto, A.; Uwabe, Y.; Wu, Q.; Muto, K.; Yamaguchi, J. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 10429–10435.