

クライゼン-レトロクライゼン縮合を利用した芳香族ケトンの脱アシル型カップリング反応

(早大院先進理工¹・早大高等研²)

○一色 遼大¹・中原 輝¹・飯泉 慶一朗¹・久保 真之¹・武藤 慶²・山口 潤一郎¹

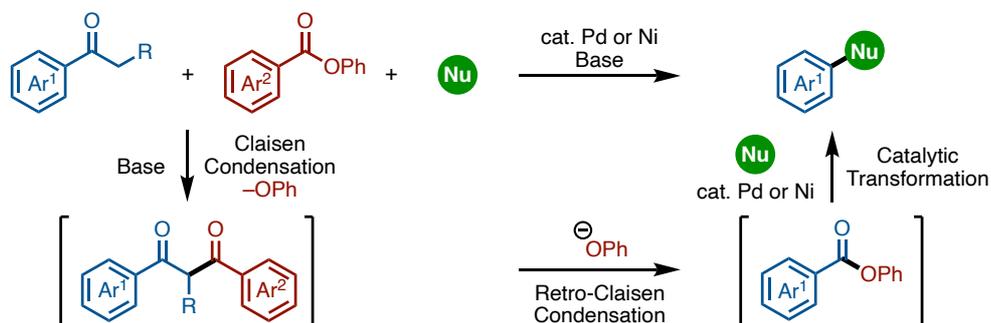
Deacylative Coupling Reaction through Claisen-Retro-Claisen Condensation (¹Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, ²Institute for Advanced Study, Waseda University) ○Ryota Isshiki,¹ Hikaru Nakahara,¹ Keiichiro Iizumi,¹ Masayuki Kubo,¹ Kei Muto,² Junichiro Yamaguchi¹

We have developed Ni- or Pd-catalyzed deacylative couplings of aromatic ketones. A key for these reaction are a functional group metathesis between aromatic ketones ($\text{Ar}^1\text{-COR}$) and aromatic esters ($\text{Ar}^2\text{-CO}_2\text{R}$) via sequential Claisen/retro-Claisen condensation, giving aromatic esters ($\text{Ar}^1\text{-CO}_2\text{R}$). Merging the functional group metathesis and various decarbonylative couplings of aromatic esters in a one-pot manner, a formal deacylative couplings of aromatic ketones can be realized.

Keywords : Nickel; Palladium; Aromatic Ketones; Deacylative Coupling; Functional Group Metathesis

芳香族分子の構造修飾法として遷移金属触媒を用いたハロアレーンと求核剤のカップリング反応が知られる。遷移金属触媒化学の発展に伴い、ハロアレーンの代替としてフェノール類や芳香族エステルなどが適用可能になった。しかし、芳香族ケトンを実効求電子剤とする脱アシル型カップリング反応は報告例が少なく、化学量論量の遷移金属を要する、配向基をもつ芳香族ケトンに限られるなどの課題がある¹⁾。

今回我々は、ニッケルもしくはパラジウム触媒を用いた芳香族ケトンの脱アシル型カップリング反応を開発した。塩基存在下、芳香族ケトン($\text{Ar}^1\text{-COR}$)と芳香族エステル($\text{Ar}^2\text{-CO}_2\text{R}$)を反応させるとクライゼン縮合とレトロクライゼン縮合が進行し、芳香族エステル($\text{Ar}^1\text{-CO}_2\text{R}$)が得られることを見いだした。この反応と芳香族エステルの種々の脱カルボニル型変換反応²⁾を同一容器内で行うことで、形式的な脱アシル型カップリング反応を可能とした。



1) [a] Lu, H.; Yu, T.-Y.; Xu, P.-F.; Wei, H. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 365–411. [b] Li, H.; Ma, M.; Liu, Q.-S.; Wang, M.-L.; Wang, Z.-Y.; Xu, H.; Li, L.-J.; Wang, X.; Dai, H.-X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 14388–14393. 2) Takise, R.; Muto, K.; Yamaguchi, J. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5864–5888.