

ルイス酸を用いるアリールメチルピレニルエーテルの芳香族転位反応

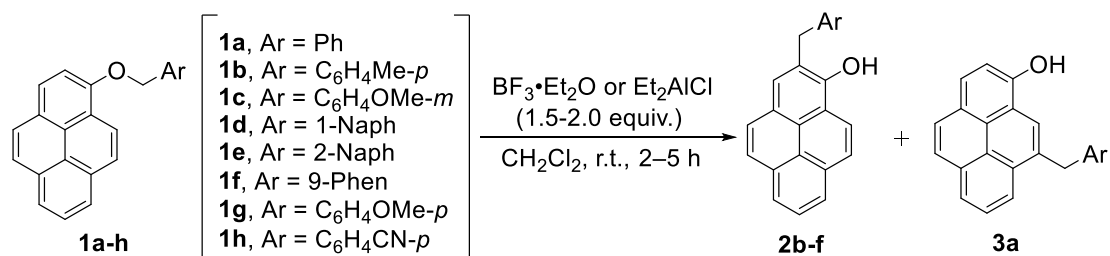
(金沢大院自然科学) ○忠谷 悠史・古山 溪行・千木 昌人・前多 肇

Aromatic Rearrangement Reactions of Arylmethyl Pyrenyl Ethers by Using Lewis Acids
(Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University) ○Yushi Chutani,
Taniyuki Furuyama, Masahito Segi, Hajime Maeda

Regioselectivity and reactivity of the rearrangement reactions of arylmethyl pyrenyl ethers by using $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ or Et_2AlCl as Lewis acids were investigated. When CH_2Cl_2 solutions of the substrates were stirred for 2-5 h at r.t. in the presence of Lewis acids, the rearrangement reaction proceeded to the 2-position of pyrene for phenyl derivative **1a**, whereas the reactions of substituted phenyl, naphthyl, and phenanthryl derivatives **1b-f** proceeded to the 9-position. The reaction of substrate **1g** with an electron-releasing group at the 4-position of the phenyl group gave a mixture of several regioisomers, while the reaction of electron-withdrawing derivative **1h** did not proceed.

Keywords : Pyrene; Pyrenol; Rearrangement; Lewis Acid; Regioselectivity

ベンジルフェニルエーテルの転位反応は光、熱、ルイス酸により進行し、置換フェノールを与えることが知られている。本研究ではアリールメチルピレニルエーテルのルイス酸による転位反応を行い、その位置選択性と反応性について検討した。



1a-h の CH_2Cl_2 溶液に $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ または Et_2AlCl を加え、室温で 2-5 h 攪拌したところ、アリール基としてフェニル基を持つ **1a** ではピレン環の 9 位への転位が、置換フェニル基やナフチル基、フェナントリル基を持つ **1b-f** では 2 位への転位が、それぞれ位置選択的に進行し、9-および 2-(アリールメチル)-1-ピレノールが生成した。また、電子供与基を導入した **1g** では複数の位置異性体の混合物が得られ、電子求引基を導入した **1h** では反応が進行しなかった。

Table 1. Rearrangement reactions of **1**.

Substrate	Product	Yields (%)	
		$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	Et_2AlCl
1a	3a	10	32
1b	2b	37	28
1c	2c	6	16
1d	2d	17	17
1e	2e	55	7
1f	2f	30	64
1g	— ^a	80	47
1h	—	0	0

a) Mixture of regioisomers.