

ケトンとアルキン、 α,β -不飽和カルボニルからの置換ベンゼンのワンポット合成

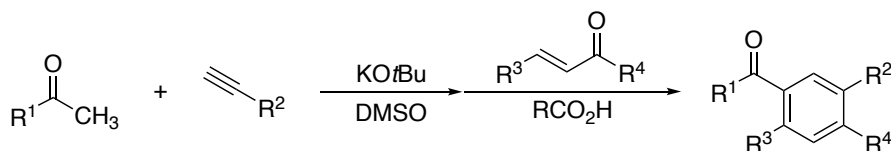
(東京工科大工) ○長畑 祥子・小田 啓介・竹井 清哉・上野 聡

One-Pot Synthesis of Substituted Benzenes from Ketones, Alkynes, and α,β -Unsaturated Carbonyls (School of Engineering, Tokyo University of Technology) ○Shoko Nagahata, Keisuke Oda, Seiya Takei, Satoshi Ueno

The molecular transformations of easily available materials into complex substituted benzenes offer many synthetic advantages at the point of regioselectivity and accessibility toward complex molecules. In recent years, some researchers have reported that dehydrogenative [3+3] benzannulation of α,β -unsaturated carbonyls with another α,β -unsaturated carbonyls proceeds efficiently with suitable bases.¹⁾ On the other hands, β,γ -unsaturated ketones, which are equilibrium to α,β -unsaturated ketones, were easily synthesized from ketones and alkynes with KOtBu.²⁾ Herein, we present that β,γ -unsaturated ketones, generated in situ from acetophenones and phenylacetylenes by using KOtBu in DMSO solvent, reacted with α,β -unsaturated carbonyls to give substituted benzenes. The present one-pot reaction efficiently proceeds without any isolation of the corresponding unsaturated ketone intermediates by adding the suitable carboxylic acid.

Keywords : Substituted Benzene; Aromatization; π -Electron Conjugated Molecule; One-Pot Synthesis

入手容易な分子から複雑な置換ベンゼンへの変換は、位置選択性や複雑な分子へのアクセスの点から有機合成化学において利点がある。近年、 α,β -不飽和ケトンを用いた置換ベンゼンの位置選択的な合成法がいくつか報告されている¹⁾。ところで、 α,β -不飽和ケトンと平衡にある β,γ -不飽和ケトンは、KOtBuを用いてケトンとアルキンから簡単に合成できることも報告されている²⁾。今回、この既知の方法に従ってアセトフェノンとフェニルアセチレンから系中で発生した β,γ -不飽和ケトンを α,β -不飽和カルボニルと反応させることにより、ケトンとアセチレン、 α,β -不飽和カルボニルを三成分とした置換ベンゼンのワンポット合成法を開発した。この反応は、適切なカルボン酸を加えることで中間体を単離することなく効率よく進行した。



- 1) (a) Diallo, A.; Zhao, Y.-L.; Wang, H.; Li, S.-S.; Ren, C.-Q.; Liu, Q. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5776–5779. (b) Joshi, R. P.; Nanubolu, B. J.; Menon, S. R. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 752–755. (c) Yadav, D.; Joshi, R. P.; Sharma, K. S.; Menon, S. R. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 6370–6374.
- 2) Trofimov, B. A.; Schmidt, E. Yu.; Zorina, N. V.; Ivanova, E. V.; Ushakov, I. A. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 6880–6886.