

触媒量の電気で進行するアリルアリアルエーテルの Claisen 転位反応

(岡山大学院自然) ○仁木祐太・佐藤英祐・菅 誠治

Electrochemically Induced Claisen Rearrangement of Allyl Aryl Ether (*Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University*) ○Yuta Niki, Eisuke Sato, Seiji Suga

Claisen rearrangement is one of the most widely used synthetic tools in organic chemistry. However, this reaction generally requires high temperature. For synthetic purposes, the development of mild reaction conditions is of great importance.¹

We focused on electro-organic synthesis as an alternative method, which can directly transfer the electrons from organic compounds to the electrode, and the reaction proceeds under moderate temperature. DFT calculation supported that the Claisen rearrangement could smoothly proceed via radical cation generated by anodic oxidation. Herein, we report the anodic oxidation initiated Claisen rearrangement of allyl aryl ether, which proceeded without heating and any additives.

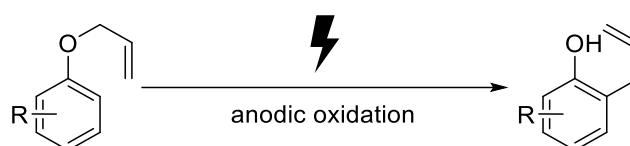
Keywords: *Electro-organic synthesis; Anodic oxidation; Claisen rearrangement*

Claisen 転位は天然物合成において汎用される重要な化学変換法の一つである。しかし、反応の進行には一般的に高温を要し、これが副反応を誘発する原因となる。そのため、穏和な反応条件での開発が重要な課題である¹。

そこで我々は有機電解法に着目した。本手法は熱反応と比べて高いエネルギー効率を有し、通常加熱を要する反応を常温条件下で行うこともできる。

まず、DFT 計算を行った結果、アリルフェニルエーテルの Claisen 転位がラジカルカチオンを経由することで、温和な条件下で進行することが示唆された。

この計算結果を踏まえて、アリルアリアルエーテルの陽極酸化を駆動力とした、加熱及び添加剤が不要な Claisen 転位の条件検討を行った。様々な検討の結果、過塩素酸リチウム/ニトロメタンの支持電解質溶液中、原料に対して 0.05 F/mol 通電することで、反応時間 10 分で目的のフェノールが収率 37% (原料回収率 39%) で得られた。本系は電子が触媒となることで、触媒量の電気で速やかに反応が進行する点が特徴的である。



1) Majumdar, K.; Alam, S.; Chattopadhyay, B. *Tetrahedron*, **2008**, 64, 597-643.

2) Chiba, K.; Miura, T.; Kim, S.; Kitano, Y.; Tada, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 11314-11315.