

上 余白 30mm

Pd錯体触媒を用いたアリル化合物と末端アルキンの CO挿入をともなうカップリング反応

Carbonylative Coupling of Allyl Esters with Terminal Alkynes
Catalyzed by Palladium Complexes

因泥 茂雄、井池 輝次、川嶋 晋平、国府田 学、手塚 還、岩崎 政和
S. INDEI, T. IIKE, S. KAWASHIMA, M. KOKUFUDA, M. TEZUKA, and M. IWASAKI
埼玉工業大学 工学部 応用化学科
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Saitama Institute of Technology

左 余白 25mm

要旨

右 余白 25mm

→ Pd錯体触媒を用いたシンナミル化合物のカルボニル化において、末端アルキンを求核剤としてこれま
で報告例の少ない14-アセトキシヘキサ-1,3-ジエン-5-イン化合物を得る反応を見出した。 ←

SUMMARY

Carbonylative coupling of cinnamyl acetates with terminal aryl alkynes in the presence of catalytic amount of palladium-dppf (1,1'-bis(diphenylphosphino)ethane) 6-diaryl-4-acetoxy-1,3-hexadien-5-yne in moderate yields

サンプル

【緒言】

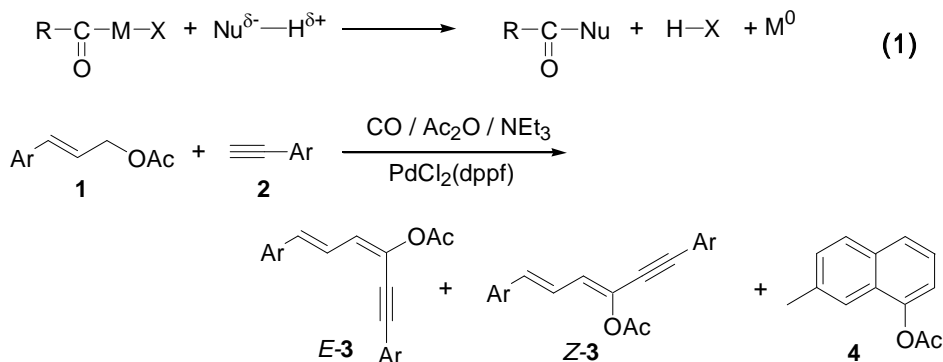
遷移金属錯体触媒を用いた均一系カルボニル化反応は広く研究され、有機合成の分野で応用されている。多くのカルボニル化反応のキーストップは.....

【実験】

典型的な操作を以下に示す。1 (1.0mmol)、2 (1.1mmol)、PdCl₂-(dppf) (0.01mmol)、Ac₂O

【結果】

結果をTable 1 に示す。80ないし100°Cで反応を行うと、少量の4の生成をともなってE-3とZ-3が30-60%の収率で得られた (Run 1-6).....



Scheme 1. Carbonylative coupling of allyl acetates with terminal alkynes catalyzed by palladium complexes. Ar = *p*-tolyl

Table 1. Carbonylative coupling of 1 with 2. ^a

Run	Temp. /°C	Time /h	Yield ^b /%	Products ratio ^c		
				E-3	Z-3	4
1	80	5	52	0.92	1.00	0.03
2		10	59	0.95	1.00	0.04
3		20	61	0.99	1.00	0.06

^aReaction conditions; 1 1.0mmol, 2 1.1mmol, PdCl₂(dppf) 0.01mmol, Ac₂O 2.1mmol, NEt₃ 2.1mmol,

↑ 下 余白 30mm

【考察, 反応機構】

Scheme 2に本反応の推定反応機構を示す。還元的な反応系中で生成したPd(0)種に酢酸シンナミルが酸化付加し、 η^2 -アリールPd種を与える。Pd-C結合へのCO挿入により、*E*-ブテノイルPd種が生成する。このアシルPd種が末端アルキンと反応し、アルキニルケトン5を遊離する。5は反応条件下にエノール型に異性化し、・・・

【結論】

本研究では表題の反応で、文献類にも例が少ない4-アセトキシヘキサ-1,3-ジエン-5-イン類を効率よく合成できることを見出した。この生成物は広い共役系を有しており、有機電子材料の合成中間体としての応用等が期待できる。

引用文献など

- 1) Colquhoun, H.M.; Thompson, D.J.; Twigg, M.V. In *Carbonylation, Direct Synthesis of Carbonyl Compounds*; Plenum Press, New York, **1991**; Chapter 2, pp23-25
- 2)
- 4) Crystal Data for *E*-3: C₂₂H₂₀O₂, *M* = 316.40, 0.70 x 0.30 x 0.30 mm yellow needle, monoclinic, *P*2₁/*n* (#14), *a* = 11.273(5), *b* = 9.322(4), *c* = 33.64(2) Å, β = 100.21(2)°, *V* = 3479(2) Å³, *Z* = 8 (two independent conformers exist in a unit cell), *D*_{calc} =