



Title: Selective synthesis of 1,3-diaryl- β -enaminones by palladium-catalyzed dehydrogenative β -amination of chalcones

(パラジウム触媒によるカルコンの脱水素- β -アミノ化による 1,3-ジアリール- β -エナミノンの選択的合成)

Authors: Ryo Minamikawa, Rei Ishihara, Kohei Hatakeyama, Tatsuki Morimoto, and Satoshi Ueno

(南川亮(東京工科大 大学院生)、石原怜依(東京工科大 大学生)、畠山浩平(東京工科大 大学院生)、森本 樹(東京工科大 教授)、上野 聡(東京工科大 准教授))

Journal: Chemistry Letters 54 (2025) upaf146

掲載年月: 2025 年 7 月

研究概要: 我々は、市販されている入手容易なカルコンに対するアザマイケル付加とそれに続くパラジウム触媒を用いた脱水素化によって、1,3-ジアリール- β -エナミノンを簡便に合成する手法を開発した。本反応は、1 位および 3 位に異なるアリール基を有する β -エナミンを位置選択的に合成することを可能にする。さらに、得られた β -エナミノンの第二級アミノ基は、新たに導入した第一級アミンと位置特異的に置換することができ、多様な *N*-アリール-1,3-ジアリール- β -エナミノンを合成することが可能である。

研究背景: β -エナミンは電子供与基であるアミノ基と電子求引基であるカルボニル基を両端に持つアルケンであり、その特異な反応性から生理活性物質や光有機材料などにしばしば見られる複素環に容易に変換できる重要な中間体である。一般的に、この化合物は、1,3-ジケトンとアミンとから脱水縮合によって合成される。しかし、この手法では、1,3-ジケトンの両端に異なる置換基を持つ場合、どちらのカルボニル基と脱水縮合させるかという選択性の問題が生じるため、一方の β -エナミンのみを選択的に合成できなかった。今回われわれは、入手容易な原料を用いてこの問題を克服し、多様な β -エナミンのみを選択的に合成することに成功した。

研究成果: パラ位にメキシ基及びフルオロ基をもつカルコン **1** について、触媒量の酢酸パラジウム及び *N,N'*-ジメチル-1,3-プロパンジアミン (DMPDA) の存在下、ピロリジン(**2**)、炭酸セシウム、酢酸アリルを共存させ、1,4-ジオキサン溶媒中、100 度で 22 時間行い、対応する β -エナミン **3** を調製した。その後、濾紙で濾過することで未反応の無機塩を除去した。次いで、ヒドロキシアミンとの反応を炭酸ナトリウムを共存させ、メタノールおよび水溶媒中で室温で 24 時間反応させた。最後に、酢酸を加え、65 度で 24 時間反応させることで、イソオキサゾール **4** が単離収率 46% (2 段階) で得られた。

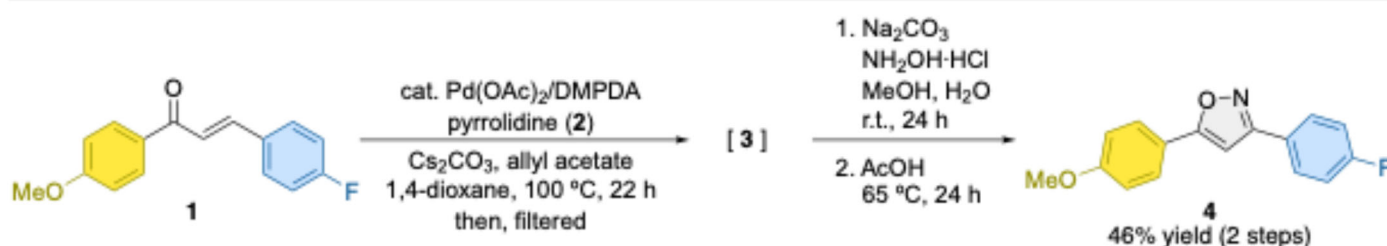


図 1. カルコンの β -アミノ化による β -エナミノンの合成と続く、ヒドロキシアミンとの縮合によるイソオキサゾールへの変換

社会への影響: 今回の生成物である β -エナミンは、錯体の配位子として機能し、光機能性有機材料としての性質を持つことから、そのような応用が期待される。

専門用語:

イソオキサゾール: 窒素と酸素が隣接した五員環の芳香族複素環化合物 (C_3H_3NO)。芳香族性により安定で、医薬品や農薬に多く利用される。構造が類似したオキサゾールとは原子配置が異なり、この骨格は抗炎症薬や中枢神経作用薬などの重要成分として知られている。