インジウム触媒によるエーテル C-O 結合開裂を伴う芳香族アルキル化

(東京都立大)○北原宗一郎・三浦大樹・宍戸哲也 Indium-catalyzed aromatic alkylation via the cleavage of ether C−O Bonds ○Soichiro Kitahara, Hiroki Miura, Tetsuya Shishido

To achieve carbon neutrality, the development of an advanced carbon circular system is required. Biomass-derived compounds, which are expected to be a sustainable carbon resource, contain numerous C–O bonds in their frameworks. Therefore, the efficient transformation of C–O bonds in ethers is of great significance to synthesize value-added chemicals. In this study, we found that indium catalysts promoted the aromatic alkylation via the cleavage of the C–O bond of ethers.

The reaction of 2,3-dihydrobenzofuran (1) and an equimolar amount of dimethylphenylchlorosilane in the presence of a catalytic amount of In₂O₃ at 150°C in mesitylene promoted aromatic alkylation (Scheme 1). The addition of methanol to the reaction mixture, followed by stirring at room temperature, gave 2 in a good yield. Moreover, the presence of chlorosilane was essential for the reaction to proceed.

Keywords: indium, C-O bond cleavage, aromatic alkylation

カーボンニュートラルの実現に向け、高度な炭素循環系の構築が求められている。その中心的炭素資源として期待されるバイオマス由来化合物には多くの C-O 結合が含まれるため、その効率的な変換による有用化成品合成は、持続的社会の実現のために極めて重要である。本研究ではインジウム触媒によりエーテル化合物に含まれる C-O 結合が開裂するとともに芳香族アルキル化が効率的に進行することを見出した。触媒量の In₂O₃ の存在下で 2,3-ジヒドロベンゾフラン(1) と 1 等量のジメチルフェニルクロロシランの反応をメシチレン溶媒中、150°Cで検討したところ、C(sp³)-O 結合の開裂と続くメシチレンのアルキル化が効率的に進行した(Scheme 1)。 さらに反応後の溶液にメタノールを加えて室温で撹拌することでアルキル化体(2)が良好な収率で得られた。本反応にはクロロシランの存在が不可欠であり、その原因についても詳細に検討した。

Scheme 1. Indium-catalyzed aromatic alkylation via the cleavage of ether C-O Bonds