

パラジウム触媒β位アミノ化を用いた置換カルコンからのβ-エナミノンの合成

(東京工科大院工) ○南川 亮・上野 聡

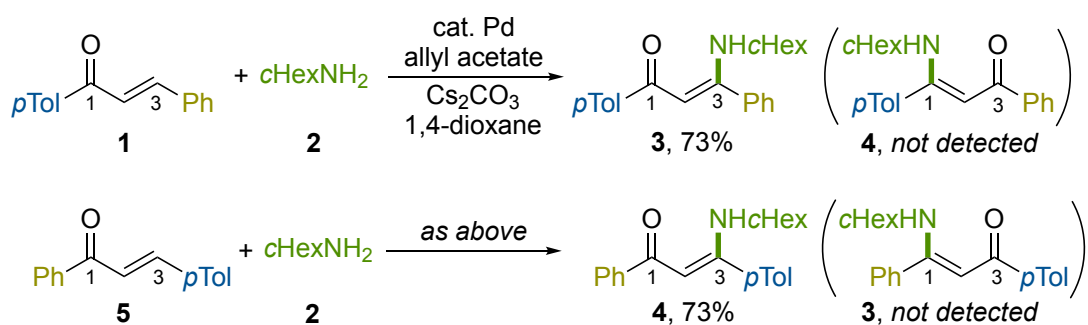
Synthesis of β-Enaminones from Substituted Chalcones by Palladium-Catalyzed β-Amination.
(Graduate School of Engineering, Tokyo University of Technology) ○Ryo Minamikawa,
Satoshi Ueno

β-Enaminones, with amino and ketone groups, are versatile intermediates for complex organic synthesis. Conventional methods using 1,3-diketones produce structural isomers, limiting their use for β-enaminones with distinct aryl groups. Here, we regioselectively synthesized such β-enaminones from easily available chalcones using a palladium catalyst and allyl acetate. Chalcones with *para*-methyl groups at the 4- or 4'-position on the phenyl rings yielded the desired products without isomers.

Keywords : Palladium Catalyst, β-Enaminone, Chalcone, Amination, Dehydrogenation

β-エナミノンは両端にアミノ基とケトン基を持つことから多様な反応性を示すため、多くの複雑な有機化合物への変換に用いられる。β-エナミノンの一般的な合成方法として、1,3-ジケトンとアミンとの脱水縮合がある。しかし、この方法では2種類の構造異性体が生成してしまうため、1,3-ジケトンが非対称な場合に得られるβ-エナミノンは位置異性体混合物となる。本研究では、パラジウム触媒と酢酸アリルを用い、置換カルコン類のβ位アミノ化により¹、位置選択的に1位と3位に異なるアリアル基を持つβ-エナミノンを区別して合成することに成功した。

1位のフェニル基のパラ位にメチル基をもつカルコン **1** とシクロヘキシルアミン (**2**)とを1,4-ジオキサン溶媒中、パラジウム触媒、酢酸アリル、炭酸セシウムを用いて反応させたところ、目的とするβ-エナミノン **3** が選択的に得られた。また、3位のフェニル基のパラ位にメチル基をもつカルコン **5** の反応でも、対応するβ-エナミノン **4** のみが選択的に得られ、どちらも構造異性体は観測されなかった。



1 (a) S. Ueno, R. Shimizu, R. Kuwano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4543–4545. (b) S. Ueno, S. Yasuoka, R. Minamikawa, R. Kuwano, *Chem. Lett.* **2023**, 52, 783–787.