

## ジアニオン型有機リチウム種を用いたジブロモアレーン類の非対称カルボニル基導入法の開発

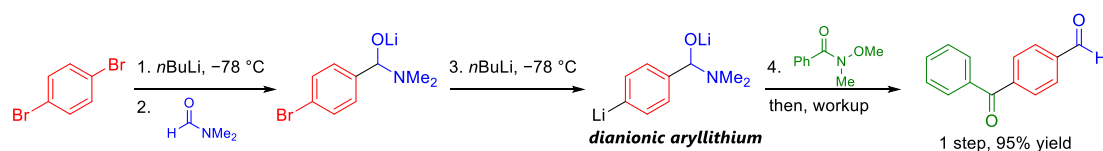
(北大院理<sup>1</sup>・AGC 株式会社<sup>2</sup>) ○菊池竜平<sup>1</sup>・足立萌衣<sup>1</sup>・早乙女広樹<sup>1,2</sup>・永木愛一郎<sup>1</sup>  
 Unsymmetrical Carbonylation of Dibromoarenes Using Dianionic Organolithium Species  
 (<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, <sup>2</sup>AGC Inc.) ○Ryuhei Kikuchi,<sup>1</sup> Moe Adachi,<sup>1</sup> Hiroki Soutome,<sup>1,2</sup> Aiichiro Nagaki<sup>1</sup>

The introduction of carbonyl groups into aromatic compounds is exemplified by the carbonylation of aryllithium species with Weinreb amides. However, the generation of aryllithium species bearing highly electrophilic functional groups such as formyl groups is extremely challenging. As a result, conventional methods require the use of protecting groups, making it impossible to introduce multiple carbonyl groups in a single step. Recently, we discovered that the reaction between organolithium species and DMF produces intermediates containing an anionic equivalent of formyl groups.

In this presentation, we report the generation and reactions of dianionic aryllithium species formed through the monolithiation of dibromoarenes followed by reaction with DMF to yield an anionic intermediate, which is then further lithiated. By leveraging this method, we achieved one-pot, high-yield synthesis of aromatic compounds bearing asymmetric carbonyl groups, which previously required multi-step reactions in conventional methods.

芳香族化合物へのカルボニル基導入では、例えばアリアルリチウム種とワインレブアミドによるカルボニル化が知られている。しかしホルミル基など求電子性官能基を持ったアリアルリチウム種の発生が極めて困難なため、この方法で複数のカルボニル基を導入することはできず、保護基の導入が必要である。一方、最近我々は、有機リチウム種とDMFとの反応により生じる中間体がアニオン性のホルミル基等価部位を有することを見出した<sup>1</sup>。

本講演ではこの特徴を活用したジアニオン種の発生と求電子剤との反応について発表する。すなわち、ジブロモアレーン類のモノリチオ化およびDMFとの反応により発生させたアニオン性ブロモアレーン中間体に対し、再度リチオ化反応を行うことでジアニオン型のアリアルリチウム種を発生させた。このアリアルリチウム種はワインレブアミドなどの種々の求電子剤との反応が可能であり、ホルミル基を損なわずにカルボニル基の導入が可能であった。本手法を活用し、従来法では多段階反応が必要であった非対称なカルボニル基を有する芳香族化合物合成をワンポットかつ高収率で達成した。



<sup>1</sup> 足立萌衣、菊池竜平、早乙女広樹、永木愛一郎 2025 日本化学会第 105 年会