



Practical synthesis of substituted resorcinols using Pd/C-ethylene system

Ibrahim Yussif Eid El-Deeb

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2017-03-25

(Date of Publication)

2018-03-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第6853号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1006853>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



(別紙様式 3)

論文内容の要旨

氏 名 IBRAHIM YUSSIF EID EL-DEEB

専 攻 Chemistry

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

Practical synthesis of substituted resorcinols using Pd/C-ethylene system
Pd/C-エチレン系を用いた置換レゾルシノール類の実践的合成

指導教員 Prof. Dr. Masahiko Hayashi

Summary

Resorcinol is so essential in the chemical industry and there are many resorcinol derivatives have broad biological activities. So in our work we focused to synthesis the phenols specially resorcinol and their ether derivatives by new method which are not harmful to the environment.

Our method based on non-aerobic oxidation of cyclic ketone derivatives using Pd/C ethylene system specially there are not so many report discussed this synthetic route, so we started to synthesis alkyl aryl ether of phenols by reaction of cyclohexanones with 1-hexanol, cyclohexanol and other alcohol in the presence of 5% Pd/C under 1 atm of ethylene gas in schlenk tube and we obtained hexyl aryl ether in a good yield and ethylene gas as coproduct which not harmful to environment, so according to the proposed mechanism the ethylene as hydrogen acceptor to accelerate the reaction rate beside this there is other merits to this method that the palladium metal could be recycled. All the synthesized alkyl aryl ether could be converted to the corresponding phenols by reaction with borontribromide.

We applied this method to synthesis alkyl ethers of resorcinol so we start the reaction of 5-methyl-1,3-cyclohexanedione with different alcohol with 5% Pd/C at 130 °C under ethylene gas either 1 atm or 3 atm we obtained more higher yield with the high pressure of ethylene. When we examined another diketone derivatives such as 5-phenyl-1,3-cyclohexanedione we obtained mixture of resorcinol, dimethoxy resorcinol derivatives and monomethoxy resorcinol derivatives as major product. We succeeded to overcome this problem by adding trimethylorthoformate to this reaction affording high yield of dimethoxy resorcinol derivatives. Also to confirm our method we checked new synthesized multi substituted 1,3-cyclohexanediones and we obtained

dialkyl aryl ethers in a good yield.

We succeeded in the direct oxidation of diketone to resorcinol derivatives in one step by oxidation of multi substituted 1,3-cyclohexanediones with 5%Pd/C and catalytic amount of potassium carbonate under 3 atm of ethylene gas in acetonitrile affording resorcinol derivatives.

On the bases of our method we could synthesis resveratrol by two synthetic route first on depends on the methylation oxidation of 5-methyl-1,3-cyclohexanedione using Pd/C ethylene system followed by bromination, oxidation then coupling with diethyl 4-methoxybenzylphosphonate to afford trimethoxy resveratrol followed by deprotection reaction to give resveratrol. The other route aims to overcome the problem of the contamination with phosphorous so we synthesized 5-styryl-1,3-cyclohexanedione derivatives followed by methylation oxidation or direct oxidation based on Pd/C ethylene system to give trimethoxy resveratrol or mono methoxy resveratrol.

氏名	IBRAHIM YUSSIF EID EL-DEEB		
論文 題目	Practical synthesis of substituted resorcinols using Pd/C-ethylene system (Pd/C-エチレン系を用いた置換レゾルシノール類の実践的合成)		
審査 委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教授	林 昌彦
	副 査	教授	持田智行
	副 査	准教授	松原亮介
	副 査		印
	副 査		印
要 旨			
<p>学位申請者 IBRAHIM YUSSIF EID EL-DEEB の博士学位論文は「Practical synthesis of substituted resorcinols using Pd/C-ethylene system」という課題で書かれている。学位論文の構成は以下のとおりである。</p> <p>第一章は緒言としてフェノールおよびレゾルシノール誘導体の工業的重要性が書かれている。</p> <p>第二章では、Pd/C-エチレン系を用いたシクロヘキサノンからフェノールおよびそのアルキルエーテルの合成法が書かれている。</p> <p>第三章では、Pd/C-エチレン系を用いたレゾルシノールおよびその誘導体の合成に関して書かれている。</p> <p>第四章ではレスベラトロールの合成について書かれている。</p> <p>第二章～第四章では詳細な実験項も記載されている。第二章で書かれている内容は、</p> <p>Ibrahim Yussif El-Deeb, Miaomiao Tian, Tatsuya Funakoshi, Ryosuke Matsubara, Masahiko Hayashi, "Conversion of Cyclohexanones to Alkyl Aryl Ethers by Using a Pd/C-Ethylene System", <i>Eur. J. Org. Chem.</i> 2017, 409–413.</p> <p>にすでに掲載されている。</p> <p>第三章、第四章に書かれている内容は、</p>			

Ibrahim Yussif El-Deeb, Tatsuya Funakoshi, Yuya Shimomoto, Ryosuke Matsubara, and Masahiko Hayashi, "Dehydrogenative Formation of Resorcinol Derivatives Using Pd/C—Ethylene Catalytic System", *J. Org. Chem.* Accepted in press.

に掲載が決まっている。いずれの雑誌も国際的に評価の高い査読付き論文であり、学位申請者の IBRAHIM YUSSIF EID EL-DEEB が筆頭著者となっている。。

本研究は、Pd/C—エチレン触媒系により化学工業的に基幹化合物であるフェノールおよびレゾルシノール誘導体の環境調和型合成法を開発したものである。学術的にも重要な知見が多く得られている。よって、学位申請者 IBRAHIM YUSSIF EID EL-DEEB は、博士（理学）の学位を得る資格があると認める。