

## イリジウム触媒 C-H/C-H カップリング (1) : アリールエチルエーテルの脱水素化によるアリールビニルエーテル形成を鍵とする環化反応

(京都大学) ○八木 魁人・大村 智通・杉野目 道紀

Iridium-Catalyzed C-H/C-H Coupling. Part 1. Cyclization through Dehydrogenation of Aryl Ethyl Ethers to Form Aryl Vinyl Ethers (*Kyoto University*) ○Kaito Yagi, Toshimichi Ohmura, Michinori Suginome

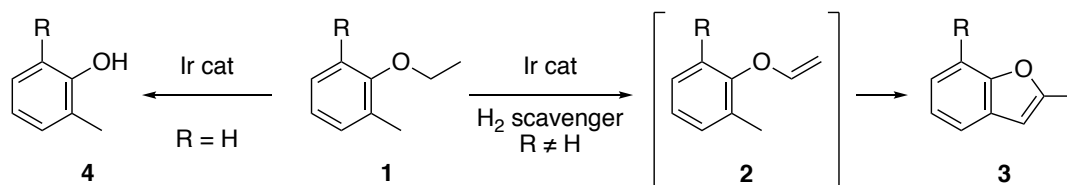
We recently reported an intramolecular C-H/C-H coupling of 2-ethyl-*N*-methylanilines to afford indoles.<sup>1)</sup> This reaction proceeds via dehydrogenation of the ethyl group and intramolecular addition of the *N*-methyl C(sp<sup>3</sup>)-H bond to the resulting carbon-carbon double bond. In this study, we extended the intramolecular C-H/C-H coupling to aryl ethyl ethers **1** to establish a new synthetic route to benzofurans.

Dehydrogenation of **1** to form aryl vinyl ethers **2** has been known as a challenging molecular transformation due to elimination of phenols **4** in preference to dehydrogenation.<sup>2)</sup> We found that **1** bearing substituents at the *ortho*-position of the ethoxy group (R ≠ H) underwent dehydrogenation selectively in the presence of an iridium catalyst and hydrogen scavenger. Thus formed **2** was converted to benzofurans **3** via intramolecular addition of the *ortho*-methyl C(sp<sup>3</sup>)-H bond.

**Keywords** : C-H Activation; Dehydrogenative Coupling; Dehydrogenation Reaction; Cyclization; Benzofuran

我々はこれまでに、オルト位にエチル基を有する *N*-メチルアニリンの分子内 C-H/C-H カップリングによるインドール合成を報告している<sup>1)</sup>。この反応は、エチル基の脱水素化と、生じた炭素-炭素二重結合に対する *N*-メチル C(sp<sup>3</sup>)-H 結合の分子内付加を経て進行する。今回、アリールエチルエーテル **1** の分子内 C-H/C-H カップリングによるベンゾフラン合成へ研究を展開した。

**1** の脱水素化によるアリールビニルエーテル **2** の生成は、脱水素化に優先してフェノール **4** の脱離が進行するため、従来の脱水素化触媒では困難とされていた<sup>2)</sup>。これに対し、イリジウム触媒と水素補足剤の存在下、エトキシ基のオルト位に置換基を有する **1** (R ≠ H) では脱水素化が選択的に進行し、オルト位メチル基 C(sp<sup>3</sup>)-H 結合の分子内付加を経て、ベンゾフラン **3** に変換されることを見出した。



1) T. Ohmura, K. Yagi, S. Kusaka, M. Suginome, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 3152.

2) M. C. Haibach, N. Lease, A. S. Goldman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10160.