鉄触媒によるメチレンシクロプロパンを用いた芳香族ケトンのオルト位 C–H 結合切断を経るホモアリル化反応

（慶大理工）○木村 直貴・勝田 史織・北澤 瑶一・河内 卓彌・垣内 史敏

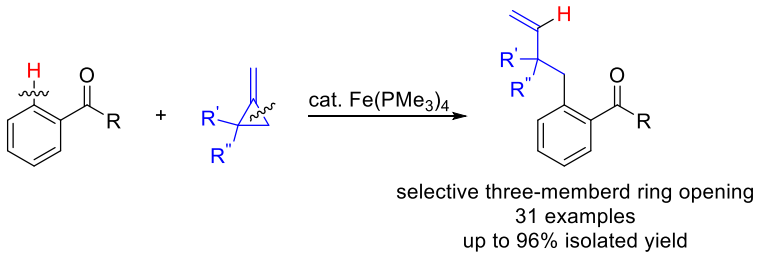
Iron-Catalyzed ortho C–H Homoallylation of Aromatic Ketones Using Methylenecyclopropanes (*Faculty of Science and Technology, Keio University*)

○Naoki Kimura, Shiori Katta, Yoichi Kitazawa, Takuya Kochi, Fumitoshi Kakiuchi

C–H functionalizations using iron catalysts have been widely studied, but expansion of its scope is still desired. We recently found that iron(0) complex catalyzes ortho-selective C–H/olefin coupling of aromatic ketones. Here we report an iron(0)-catalyzed ortho homoallylation of aromatic ketones with methylenecyclopropanes via selective opening of the three-membered ring. For example, when *p*-trifluoromethylpivalophenone was reacted with 2-phenyl-1-methylenecyclopropane in the presence of 5 mol % of $Fe(PMe_3)_4$ in cyclohexane at 40 °C for 20 h, the *ortho*-selective homoallylation proceeded in 93% isolated yield. A variety of aromatic ketones and methylenecyclopropanes were applicable to this reaction. The homoallylated products were amenable to further elaborations and mechanistic studies were also investigated.

Keywords : Iron Catalyst; C–H Bond Cleavage; C–C Bond Cleavage; Aromatic Ketones; Homoallylation

鉄触媒を用いた C–H 結合の官能基化は精力的に研究されているが、その種類および基質適用範囲は未だ限られている [1]。最近我々は、鉄(0)錯体を触媒とした芳香族ケトンのオルト位選択的な C–H/オレフィンカップリング反応を報告している [2]。今回我々は、メチレンシクロプロパンを反応剤として用いたところ、選択的な三員環の開環によるホモアリル化反応が進行することを見出した。例えば、5 mol %の $Fe(PMe_3)_4$ 存在下、*p*-トリフルオロメチルピバロフェノンを 2-フェニル-1-メチレンシクロプロパンとシクロヘキサン溶媒中、40 °C で 20 時間反応させると、オルト位選択的にホモアリル基が導入されたカップリング生成物が単離収率 93%で得られた。本反応には様々な芳香族ケトン、メチレンシクロプロパンが適用可能であった。また、ホモアリル化体のさらなる変換や反応機構に関する知見も併せて報告する。



1) R. Shang, L. Ilies, E. Nakamura, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9086.
2) (a) N. Kimura, T. Kochi, F. Kakiuchi, *J. Am. Chem. Soc*. **2017**, *139*, 14849. (b) N. Kimura, T. Kochi, F. Kakiuchi, *Asian J. Org. Chem*. **2019**, *8*, 1115.

© The Chemical Society of Japan