

ロジウム触媒による炭酸ビニレンを用いた 直接カルボニルメチル化反応

(阪大院工) ○加藤 萌奈・西井 祐二・三浦 雅博

Rhodium-Catalyzed Direct Carbonylmethylation Using Vinylene Carbonate (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Moena Kato, Yuji Nishii, Masahiro Miura

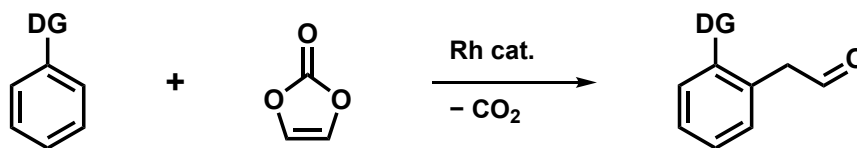
The aldehyde group is synthetically valuable due to its applicability to various chemical transformations. A number of synthetic methods using transition metal catalysts have been developed, and formylation reactions adopting carbon monoxide or its equivalent have been widely studied.

Recently, we have established catalytic cyclization reactions via C–H bond activation utilizing vinylene carbonate as an acetylene equivalent.¹ For these methods, no oxidant and base is required because vinylene carbonate itself fulfills both functions, liberating H₂CO₃ as a sole byproduct. In this work, we developed a new catalytic reaction involving decarboxylation from vinylene carbonate under rhodium catalysis to produce the corresponding carbonylmethylation product.

Keywords: rhodium catalyst; vinylene carbonate; C–H activation

アルデヒドは、他のカルボニル化合物と比較して化学変換の自由度が高く、様々な官能基へと変換できるため、合成化学的な観点から有用性が高い。遷移金属触媒を用いた合成法も多数報告されており、一酸化炭素やその等価体を利用したホルミル化反応がよく知られている。

最近我々は、炭酸ビニレンをアセチレン等価体として利用した、炭素–水素結合活性化を経る触媒的環化反応の開発を行っており¹ 炭酸ビニレンから CO₃²が脱離することを利用して、酸化剤や塩基を必要としない反応系の構築に成功している。今回、脱炭酸を伴う² 新たな触媒反応の開発を目指し、配向基を持つ芳香族化合物に対して、ロジウム触媒存在下、対応するカルボニルメチル化生成物が得られることを見出した。



DG = Directing Group

¹ (a) Ghosh, K.; Nishii, Y.; Miura, M. *ACS Catal.* **2019**, 9, 11455. (b) Ghosh, K.; Nishii, Y.; Miura, M. *Org. Lett.* **2020**, 22, 3547. (c) Mihara, G.; Ghosh, K.; Nishii, Y.; Miura, M. *Org. Lett.* **2020**, 22, 5706.

² Wang, Z.; Xue, F.; Hayashi T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 11054.