

鉄触媒による内部アルキンを用いた芳香族ケトンのオルト位炭素-水素結合切断を経るアルケニル化反応

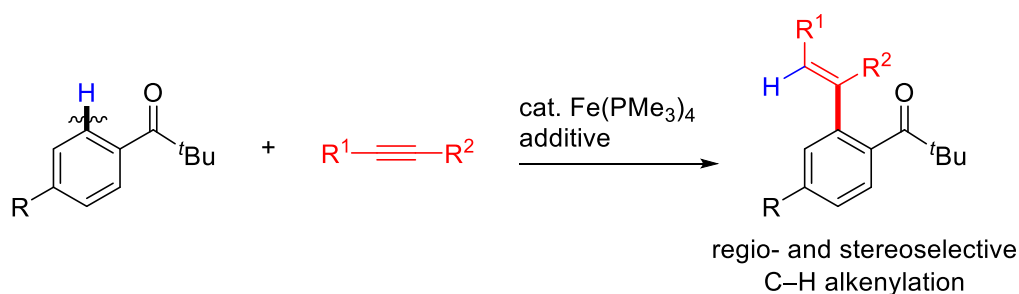
(慶大理工) ○北澤 瑤一・河内 卓彌・垣内 史敏

Iron-Catalyzed Alkenylation of Aromatic Ketones with Internal Alkynes via *ortho* C–H Bond Cleavage (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○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 an iron phosphine complex, $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$, catalyzes *ortho*-selective C–H/olefin coupling of aromatic ketones. Here we report an *ortho* C–H alkenylation of aromatic ketones with internal alkynes catalyzed by an iron phosphine complex. When a pivalophenone derivative was reacted with an internal alkyne in the presence of catalytic amounts of $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ and an additive, *ortho*-selective C–H alkenylation proceeded to give a styrene derivative as a product. The alkenylation proceeded regio- and stereoselectively to give the corresponding product in up to 94% isolated yield.

Keywords : Iron Catalyst; C–H Bond Cleavage; Aromatic Ketones; Internal Alkynes; Alkenylation

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、鉄ホスフィン錯体 $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ 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、内部アルキンを反応剤として用いたところ、オルト位 C–H アルケニル化反応が進行することを見出した。ピバロフェノン誘導体と内部アルキンの反応を、触媒量の $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ と添加物を用いて行ったところ、オルト位選択的な C–H アルケニル化反応が進行し、スチレン誘導体が生成物として得られた。本アルケニル化反応は位置および立体選択的に進行し、最高収率 94% で目的物が単離できた。



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, S. Katta, Y. Kitazawa, T. Kochi, F. Kakiuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *141*, 4543.