パラジウム触媒を用いたシクロブタノンの炭素ー炭素結合切断を 伴うボロン酸エステルとのカップリング反応

(阪大院工) 阿野 勇介・○髙橋 大地・茶谷 直人

Palladium-Catalyzed Coupling Reaction of Cyclobutanones with Arylboronates Involving the Cleavage of Carbon-Carbon Bonds

(Faculty of Engineering, Osaka University) Yusuke Ano, ODaichi Takahashi, Naoto Chatani

Recently, the cleavage of carbon-carbon bonds has been utilized in organic synthesis. As a seminal work, Murakami and Ito reported the Rh-catalyzed transformation of cyclic ketones involving the cleavage of carbonyl carbon-carbon bonds. After this report, transition-metal-catalyzed carbon-carbon bonds formation via the cleavage of carbon-carbon bonds of ketones has been variously explored. We have also developed the Pd-catalyzed isomerization of cyclobutanones involving the cleavage of carbon-carbon bonds, giving indanones. Herein, we present that the Pd-catalyzed coupling reaction of cyclobutanones with boronates to give aryl ketones via a five-membered metallacycle as a key intermediate.

Keywords: Palladium Catalyst, Cyclobutanone, Arylboronates, Carbon-Carbon Bond Cleavage, Carbon-Carbon Bond Formation

近年、有機分子を構築する炭素ー炭素結合の切断が様々な有機合成反応に利用されるようになっている。その先駆的な例として、村上・伊藤らはロジウム触媒を用いた環状ケトンのカルボニル炭素ー炭素結合切断を経る変換反応を報告した¹⁾。この報告以降、遷移金属触媒を用いてケトンの炭素ー炭素結合を切断し、新たな炭素ー炭素結合を形成する変換反応が多数報告されている²⁾。最近、当研究室ではパラジウム触媒によるシクロブタノンの炭素ー炭素結合の切断を伴う異性化反応を開発している³⁾。今回、この反応の鍵中間体である五員環パラダサイクルと炭素求核剤との反応を検討した。その結果、種々のボロン酸エステルとのカップリング反応によりアリールケトンが得られることを見出したので報告する。

- 1) (a)Murakami, M.; Amii, H.; Ito, Y. *Nature* **1994**, *370*, 540. (b) Murakami, M.; Amii, H.; Shigeto, K.; Ito, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8285.
- 2) Murakami, M.; Ishida, N. Chem. Rev. 2021, 121, 264.
- 3) Ano, Y.; Takahashi, D.; Chatani, N. The 101th CSJ Annual Meeting, A16-3am-04 (2020)