

ロジウム触媒を用いたビニレントランスファー反応による C4 置換ベンゾフランの選択的合成

(阪大院工¹・阪大 OTRI²) ○北野 淳也¹・西井 祐二¹・三浦 雅博²

Selective Synthesis of C4-Substituted Benzofurans Through Rhodium-Catalyzed Vinylene Transfer (¹*Graduate School of Engineering, Osaka University*, ²*Institute for Open and Transdisciplinary Research Initiatives, Osaka University*) ○Junya Kitano,¹ Yuji Nishii,¹ Masahiro Miura²

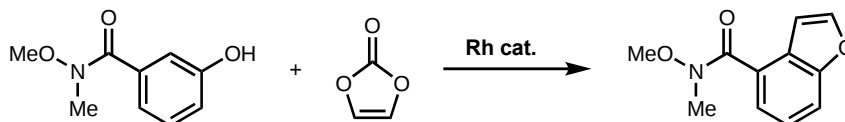
Benzofuran is a key structural motif found in various pharmaceuticals and functional molecules. Substituted benzofurans are generally synthesized through cyclization reaction, and the selectivity is governed by the steric factor. Thus, selective synthesis of the most congested C4-substituted isomer has been a challenging task.

To address this issue, we herein report a Rh-catalyzed synthesis of C4-substituted benzofurans through directing-group-assisted vinylene transfer reaction. A series of meta-substituted phenol derivatives was successfully coupled with vinylene carbonate. This reaction is a rare example for the selective synthesis of 2,3-unsubstituted benzofurans, while producing carbonic acid as the sole byproduct.

Keywords : Rhodium Catalyst; Vinylene Carbonate; Benzofuran; C-H Activation

ベンゾフランは医薬品分子などに広く見られる重要な分子骨格の一つである。置換ベンゾフランの合成法としては、フェノール誘導体を原料とした、フラン環を形成する環化反応が一般的である。こうした環化反応の選択性は主に立体障害により決定されるため、全ての置換パターンのうち、最も立体反発の効果を受ける C4 置換ベンゾフランを選択的に得ることは極めて困難である。

この課題に対し、本研究では、ビニレントランスファー反応を活用することで選択的に C4 置換ベンゾフランを得る事ができると着想した¹。実際に、ロジウム触媒存在下、メタ位に配向基を持つフェノールと炭酸ビニレンを反応させることで、一段階で C4 置換ベンゾフランを選択的に得ることが出来た。本反応は 2,3 位無置換ベンゾフランを合成する数少ない手法であり、また炭酸のみが副生するクリーンな反応である。



- 1) (a) G. Mihara, K. Ghosh, Y. Nishii, M. Miura, *Org. Lett.* **2020**, 22, 5706-5711.
(b) K. Ghosh, Y. Nishii, M. Miura, *Org. Lett.* **2020**, 22, 3547-3550.
(c) K. Ghosh, Y. Nishii, M. Miura, *ACS Catal.* **2019**, 9, 11455-11460.