

o-クレゾール類とエチレンのイリジウム触媒環化カップリングによる 2-メチルベンゾフラン類の直接合成

(京大院工) ○八木 魁人・大村 智通・杉野目 道紀

Direct Synthesis of 2-Methylbenzofurans from *o*-Cresols with Ethylene by Iridium-Catalyzed Annulative Coupling (Kyoto University) ○ Kaito Yagi, Toshimichi Ohmura, Michinori Suginome

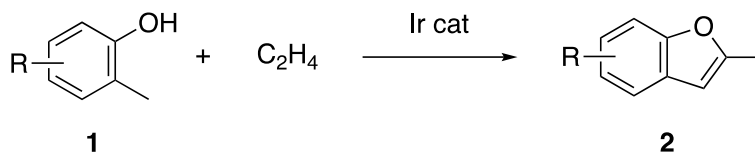
We have previously reported an iridium-catalyzed intramolecular C–H/C–H coupling between an ethyl group and a methyl group leading to the synthesis of heterocyclic compounds.¹⁾ This reaction proceeds via dehydrogenation of the ethyl group to form carbon–carbon double bond, which subsequently undergoes intramolecular addition of the C(sp³)–H bond of the methyl group. Based on this finding, we extended our research to the annulative coupling of *o*-cresol **1** with ethylene, which achieves direct synthesis of 2-methylbenzofuran **2**.

In the presence of an iridium catalyst, **1** was heated under an ethylene atmosphere. We found that C–O and C–C bonds-forming cyclization took place to afford **2** in good yield. We assume that the following two addition reactions involve in this transformation: (i) intermolecular addition of the O–H bond to ethylene and (ii) intramolecular addition of the C(sp³)–H bond of the *ortho*-methyl group to the C=C bond formed by dehydrogenation of the product of (i).

Keywords : C–H activation; oxidative coupling; dehydrogenation; cyclization; ethylene

我々はこれまでに、イリジウム触媒を用いたエチル基とメチル基の分子内 C–H/C–H カップリングによる複素環構築反応を報告している¹⁾。これらの反応では、エチル基の脱水素化による炭素–炭素二重結合の形成と、これに対するメチル基 C(sp³)–H 結合の分子内付加が連続的に進行する。本知見を基に、今回 *o*-クレゾール(**1**)とエチレンから 2-メチルベンゾフラン(**2**)を直接合成する環化カップリングに研究を展開した。

イリジウム触媒存在下、エチレン雰囲気下において **1** を加熱したところ、**2** が効率よく生成することを見出した。エチレンに対する O–H 結合の分子間付加²⁾と、オルト位のメチル基 C(sp³)–H 結合の分子内付加¹⁾を経て、含酸素五員環が構築されたと考えられる。



1) (a) T. Ohmura, K. Yagi, S. Kusaka, M. Suginome, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 3152. (b) 八木, 大村, 杉野目, 日本化学会第 101 春季年会 (2021), A15-3am-01.

2) C. S. Sevov, J. F. Hartwig *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9303.