

ケトンをアルケニル求電子剤として用いた有機ホウ素化合物とのルテニウムおよびアミン協働触媒クロスカップリング反応

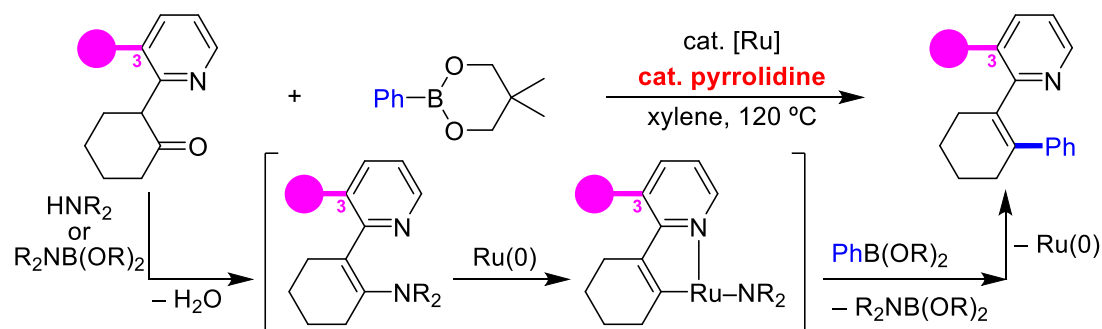
(東京工科大院工) ○畠山 浩平・木暮 裕哉・上野 聡

Cooperative Ruthenium and Amine Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Ketones as Alkenyl Electrophiles with Organoboronates (*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Technology*) ○Kohei Hatakeyama, Yuya Kogure, Satoshi Ueno

Alkene derivatives are synthesized by cross-coupling reactions in which ketones are converted into alkenyl triflates and then used as alkenyl electrophiles in the presence of transition-metal catalysts¹⁾. In our laboratory, we have developed a ruthenium-catalyzed reaction of enamines generated in situ from ketones and amines as alkenyl electrophiles with organoboronates^{2) 3)}. However, these reactions require stoichiometric amounts of triflating agent and amine. In this study, we have succeeded in developing the reaction proceeding efficiently with only catalytic amount of amine additives. As a result of examining various reaction conditions, we found that it is important to use a substrate with a substituent at the three positions of the pyridine-directed group in this reaction.

Keywords : Ruthenium Catalyst; Cooperative Catalyst; Alkenyl Carbon–Nitrogen Bond Cleavage; Alkenyl Electrophile; Ketone

アルケン誘導体を合成する方法は、ケトンを実アルケニルトリフレートに変換した後、遷移金属触媒存在下でアルケニル求電子剤として利用するクロスカップリング反応が広く知られている¹⁾。当研究室では、ケトンとアミンから系中で発生させたエナミンを実アルケニル求電子剤として利用するルテニウム触媒クロスカップリング反応を開発した^{2) 3)}。しかし、これらの方法では、化学量論量のトリフレート剤やアミンを必要としていた。本研究では、触媒量のアミン添加剤のみで効率的に進行する反応の開発に成功した。様々な反応条件検討の結果、この反応では、ピリジン配向基の三位に置換基をもつ基質を用いることが重要であることが分かった。



1) Ohe, T.; Miyaura, N.; Suzuki, A. *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 2201–2208.

2) Kogure, Y.; Ueno, S. *Org. Lett.*, **2022**, 24, 9233–9237.

3) Kogure, Y.; Hatakeyama, K.; Tsuchiya, K.; Kunii, Y.; Ueno, S. *Chem. Commun.*, **2023**, 59, 12463–12466.