

ケトンから系中で調製したシリルエノラートをアルケニル求電子剤として用いたルテニウム触媒クロスカップリング反応

(東京工科大院工) ○畠山 浩平・川原 立幹・木暮 裕哉・上野 聡

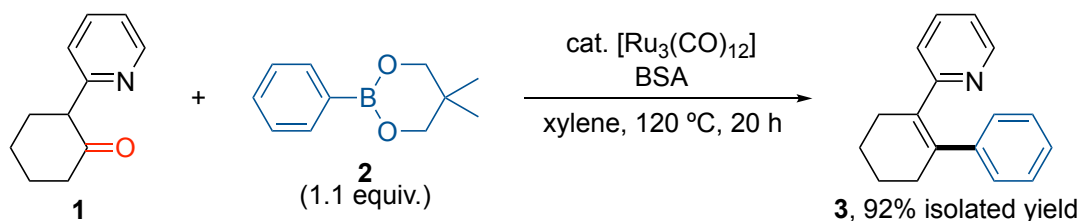
Ruthenium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Silyl Enolates Generated In Situ from Ketones as Alkenyl Electrophiles (*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Technology*) ○Kohei Hatakeyama, Tatsuki Kawahara, Yuya Kogure, Satoshi Ueno

We have previously reported a ruthenium-catalyzed cross-coupling reaction of ketones with organoboronates via alkenyl carbon-nitrogen bond cleavage of enamines derived from ketones and amines. Herein, we report a cross-coupling reaction of silyl enolates generated *in situ* from ketones with an appropriate silylating reagent, proceeding via the cleavage of alkenyl carbon-oxygen bonds. This silylation approach has successfully improved yields and expanded the substrate scope compared to previous amine-based methods.

Keywords : Ruthenium Catalyst; Silyl Enolate; Alkenyl Carbon-Oxygen Bond Cleavage; Alkenyl Electrophile; Ketone

置換アルケンを合成する有用な手法として遷移金属触媒を用いたクロスカップリング反応は活発に研究されてきた。アルケニル求電子剤としてはアルケニルハライドだけでなくアルケニルトリフラートやアルケニルトシラートも利用される。しかし、これらのアルケニル求電子剤は高反応性の活性化剤(Br_2 , HBr , Ti_2O , TsCl)により調製され、単離してからクロスカップリング反応に利用される。2022 年、当研究室では 2-ピリジルケトンとアミンから系中で調製したエナミンを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¹。しかし、この反応では、過剰量(3.0 equiv.)の有機ホウ素化合物を必要としていた。今回、われわれはケトンと *N,O*-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド (BSA) から系中で調製したシリルエノラートをアルケニル求電子剤として用いるカップリング反応を開発した。

ピリジルケトン **1** とフェニルボロン酸エステル **2** との反応について、触媒量の $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 触媒と BSA を用いて、120 度で 20 時間反応させた。その結果、目的のカップリング生成物が収率 92% で得られた。BSA を用いる本反応によって、基質適用範囲を大幅に拡張することに成功した。



- 1) (a) Y. Kogure, S. Ueno, *Org. Lett.* **2022**, 24, 9233. (b) Y. Kogure, K. Hatakeyama, K. Tsuchiya, Y. Kunii, S. Ueno, *Chem. Commun.* **2023**, 59, 12463.