

イリジウム触媒による多重脱水素化/環化反応 (2): 2-メチルシクロヘキサノンとエチレンから 2-メチルベンゾフラン誘導体の直接合成

(京都工芸繊維大学) ○丸谷 知寛・鳥越 尊・大村 智通

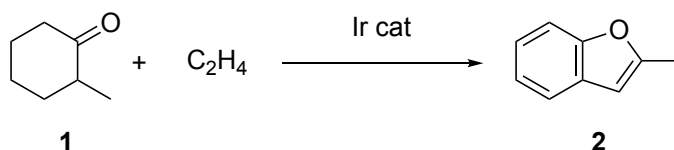
Multidehydrogenation/Cyclization Catalyzed by Iridium (2): Direct Synthesis of Benzofuran Derivatives from 2-Methylcyclohexanones and Ethylene (*Kyoto Institute of Technology*), ○Chihiro Maruya, Takeru Torigoe, Toshimichi Ohmura

In the presence of an iridium catalyst, 2-methylcyclohexanone (**1**) was heated in mesitylene under an ethylene atmosphere. The C–C and C–O bond formation took place between **1** and ethylene to afford 2-methylbenzofuran (**2**). We assume that the reaction started from double dehydrogenation of 2-methylcyclohexanone to give 2-methylphenol, and following addition of the benzylic C(sp³)–H of 2-methylphenol to ethylene afforded 2-propylphenol, which then underwent intramolecular C(sp³)–H/O–H coupling to yield **2**.

Keywords : *Dehydrogenative Coupling; Iridium Catalyst; C–H Activation; Benzofuran; Cyclohexanone*

炭素–水素結合の直接官能基化に基づくベンゾフラン合成法の発展に伴って、利用できる出発物構造の拡張に関心が高まりつつある。我々はこれまでに 2-プロピルフェノール、2-メチルフェノール、ならびに 2-プロピルシクロヘキサノンから、2-メチルベンゾフランを直接合成するイリジウム触媒反応を報告している^{1)–3)}。今回、新たな出発物として 2-メチルシクロヘキサノンに着目し、エチレン雰囲気下で反応を行うことで 2-メチルベンゾフランに直接変換するイリジウム触媒反応を開発した。

イリジウム触媒存在下、エチレン雰囲気下において 2-メチルシクロヘキサノン(**1**)をメシチレン中で加熱したところ、2-メチルベンゾフラン(**2**)が生成することを見出した。**1**の二重脱水素化による 2-メチルフェノールの系中形成をきっかけとして、エチレンへの C–H 付加による 2-プロピルフェノールの生成と、続く分子内 C(sp³)–H/O–H カップリングを経て **2**に至ったと考えられる²⁾。



1) 丸谷, 八木, 鳥越, 大村, 日本化学会第 103 春季年会(2023), K406-2am-13.

2) 八木, 杉野目, 大村, 日本化学会第 103 春季年会(2023), K406-2am-04.

3) 丸谷, 鳥越, 大村, 日本化学会第 104 春季年会(2024), E1112-1am-14.