

イリジウム触媒を用いたチオ基を配向基とするビニル位 C-H 活性化を起点としたアリルスルフィドとアルキンの分子間反応

(早大先進理工) ○丸茂 晴・柴田 高範

Sulfide-Directed Ir-Catalyzed Vinylic C-H Activation for an Intermolecular Reaction of Allyl Sulfides and Alkynes (*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*)

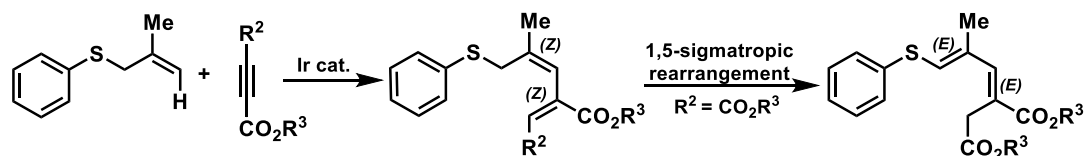
○Haru Marumo, Takanori Shibata

Transition metal-catalyzed C-H activation is a method for the cleavage of inactive C-H bonds to form new C-C bonds and is known to as a useful reaction due to its reduced number of steps and high atomic efficiency. Our laboratory has used the iridium-catalyzed intramolecular cyclization initiated by vinylic C-H activation with thio group as a directing group for the intermolecular reaction of allyl aryl sulfides with ester-substituted alkynes. In the reaction of dimethyl acetylenedicarboxylate as the symmetric alkyne, the corresponding dimethyl succinates were afforded in up to 93% yield stereoselectively as an isomerized product via 1,5-sigmatropic rearrangement of the primary product. On the other hand, when ethyl phenylpropiolate was used as an unsymmetrical alkyne, ethyl-2-benzyl-5-phenylthiopentanoates were obtained as a primary product without isomerization in up to 69% yield along with high regio- and stereoselectivity.

Keywords : C-H activation; Thio group; Iridium catalyst

遷移金属触媒を用いた C-H 活性化は、工程数の低減と原子効率の高さから有用な反応として知られている。我々は、先行研究におけるイリジウム触媒を用いたチオ基を配向基とするビニル位 C-H 活性化を起点とする分子内環化を、アリルアールスルフィドとエステル置換アルキンの分子間反応へ展開した¹⁾。

対称アルキンであるアセチレンジカルボン酸ジメチルを用いた場合は、C-C 結合形成によってマレイン酸ジメチル誘導体が生成し、その後、1,5-シグマトロピー転位により、二重結合が異性化した生成物であるフェニルチオアリルジエンコハク酸ジメチルが最高収率 93%で立体選択的に二次生成物として得られた。一方で、非対称アルキンであるエチルフェニルプロピオレートを用いた場合は、異性化することなく、一次生成物であるエチル 2-ベンジル-5-フェニルチオペンタノエートが最高収率 69%で位置および立体選択的に得られた。



1) T. Iwaki, H. Marumo, M. Ito, T. Shibata, *Chem. Eur. J.* **2023**, 29, e202300255.