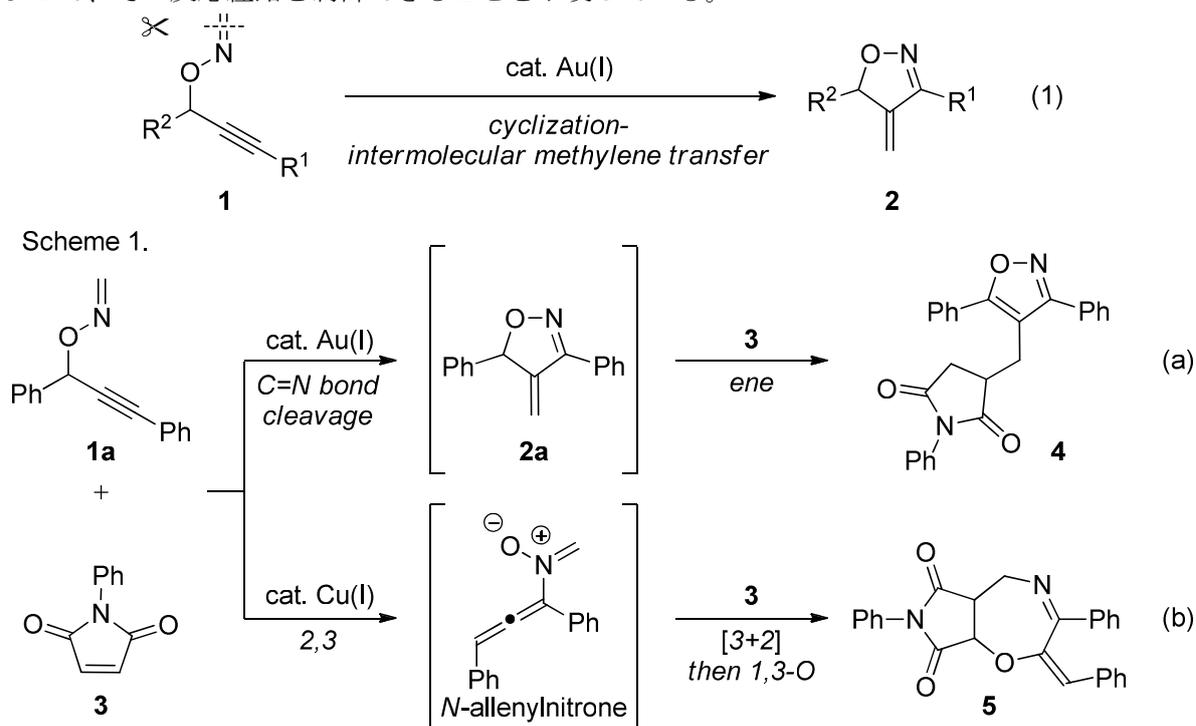


分子間でのメチレン基移動を伴う *O*-プロパルギルホルムアルドキシムの金触媒骨格転位反応

Gold-Catalyzed Skeletal Rearrangement of *O*-Propargylic Formaldoximes via Intermolecular Methylene Transfer

儀間真也、工藤裕、中村達、寺田眞浩（東北大院理）

骨格転位反応は、複雑な分子骨格を一段階で形成できる興味深い分子変換プロセスである。当研究室では、*O*-プロパルギルホルムアルドキシムの骨格転位反応を報告している¹⁾。今回我々は、*O*-プロパルギルホルムアルドキシム **1** に対し一価の金触媒を用いることで、環化-分子間でのメチレン基移動を経て、4 位にメチレン基を有するイソオキサゾリン誘導体 **2** が得られることを見出した(式 1)²⁾。さらに、マレイミド **3** とのカスケード反応によって、金触媒ではイソオキサゾリンが生成した後にエン反応が進行し、イソオキサゾール誘導体 **4** が得られた(Scheme 1a)。これは銅触媒では、2,3-転位、[3+2] 付加環化、1,3-酸素移動により、オキサゼピン誘導体 **5** が得られることとは対照的である(Scheme 1b)³⁾。これらの結果は、 π 酸性金属触媒によるカスケード反応が、触媒の適切な選択によって、その反応経路を制御できることを示唆している。



<参考文献>

- 1) Nakamura, I.; Zhang, D.; Terada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7884.
 2) Nakamura, I.; Gima, S.; Kudo, Y.; Terada, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 7154.
 3) Nakamura, I.; Kudo, Y.; Terada, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 7536.

発表者紹介

氏名 儀間 真也 (ぎま しんや)
 所属 東北大学大学院 理学研究科 化学専攻
 学年 博士課程後期 1 年
 研究室 反応有機化学研究室

