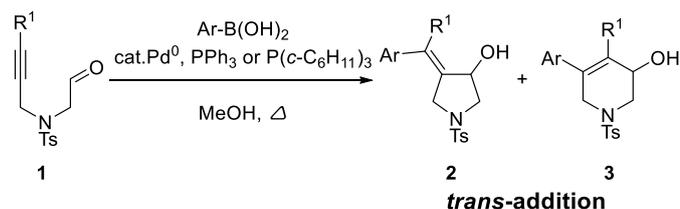


分子内カルボニル基を有する共役エンイン化合物の アンチ Wacker 型環化反応 'Anti-Wacker'-type cyclization of conjugated enyne-carbonyl compounds

塚本裕一、伊藤和也、土井隆行（東北大院薬）

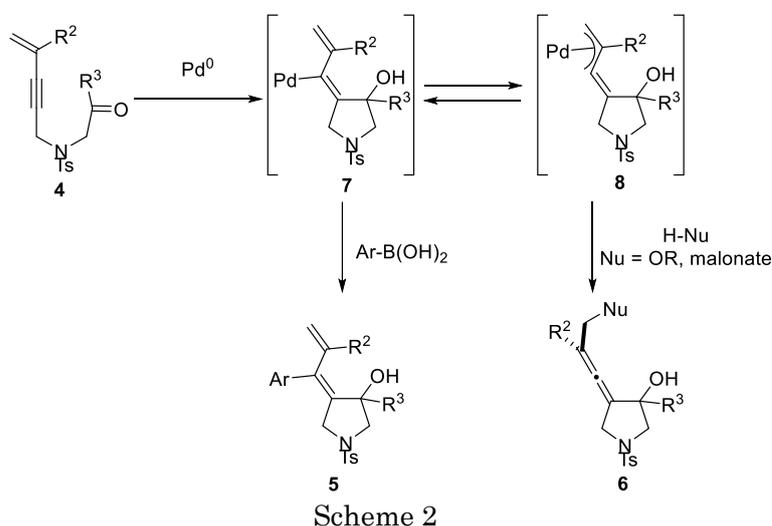
遷移金属触媒を用いた炭素-炭素結合の形成を伴う付加・環化反応は、多様な置換基の導入と同時に比較的単純な鎖状化合物から複雑な環状構造を構築することができるため有用である。我々は、アルキン-アルデヒド化合物 **1** に対して、0 価パラジウム触媒存在下、有機ホウ素試薬を作用させると求核剤と分子内アルデヒドがアルキンに対しトランス選択的に付加し、環化体 **2** および **3** を与えることを見出している(アンチ Wacker 型環化反応, Scheme 1)。¹⁾ 本



反応は、電子豊富な 0 価パラジウムのアルキンを介したカルボニル基への求核攻撃による環化の後、有機金属試薬とのトランスメタル化、還元的脱離により進行しているものと考えられ、環化体 **2** および **3** の生成比はアルキン末端炭素上の置換基 R^1 およびホスフィン配位子によって変化する。

今回、アルキン末端炭素上にアルケニル基を導入した基質に対し付加・環化反応を行ったところ、配位子としてトリフェニルホスフィンを用いた際、5 員環成績体 **2** が選択的に得られることがわかった。この結果は、無置換体 ($R^1=H$) において 6 員環成績体 **3** が得られるのと対照的である。また、これまで有機金属非存在下では

環化体は得られなかったが、末端アルケンを含む 5 員環成績体 **6** が選択的に得られることがわかった (Scheme 2)。これは、1,3-ジエニル-2- σ -パラジウム **7** とアルキリデン- π -アシルパラジウム **8** の平衡が存在し、後者に対し非金属性求核剤が反応したものと考えられる。



<参考文献>

1) Tsukamoto, H.; Ueno, T.; Kondo, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1407.

発表者紹介

氏名 伊藤 和也 (いとう かずや)
 所属 東北大学大学院 薬学研究科
 分子薬科学専攻
 学年 M2
 研究室 反応制御化学分野(土井研究室)

