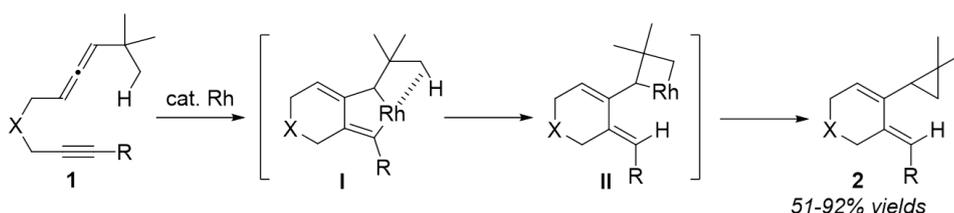


# ローダサイクル中間体の形成を引き金とする C-H 結合及び O-H 結合の切断を伴うエニンの不斉環化反応の開発 Rhodium-Catalyzed Enantioselective Cyclizations of Enynes for Construction of a Chiral Quaternary Carbon Center

増崎 修一、坂本 駿希、大西 英博、佐藤 美洋 (北大院薬)

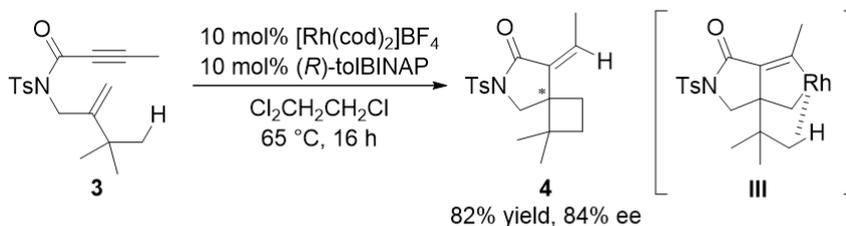
遷移金属触媒を用いた C-H 結合活性化反応は、通常不活性とされる C-H 結合を切断し、新たな骨格の構築を可能にするため、有機合成化学上極めて有用な手法である<sup>1</sup>。当研究室でも、Rh(I)触媒による C-H 結合活性化を伴うシクロプロパン化反応を見出し報告している(Scheme 1)<sup>2</sup>。この反応では、アレンイン **1** が Rh 錯体に酸化的環化付加することにより生成するローダサイクル **I** が、あたかも配向基のように働くことで、C(sp<sup>3</sup>)-H 結合の活性化が達成されている。

Scheme 1



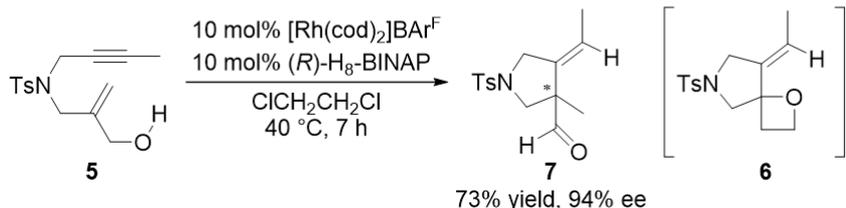
そこで今回我々は、ローダサイクル中間体の形成を引き金とする C(sp<sup>3</sup>)-H 結合活性化を伴うエニンの不斉環化反応を検討した。まず、基質としてアルケン側鎖に <sup>t</sup>Bu 基を有するエニン **3** を用い、10 mol% の [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> 及び (R)-tolBINAP 存在下、ジクロロエタン中、65 °C で反応を行なった。その結果、スピロ環化合物 **4** が収率 82%、不斉収率 84% で得られた(Scheme 2)。本反応は、基質 **3** と Rh 錯体の反応により生じるローダサイクル中間体 **III** において、C-H 結合活性化反応が進行していることを示唆している。一方、本反応の研究の途上、アリルアルコール部位を有する **5** を用いて反応を行なうと、想定される

Scheme 2



スピロ環化合物 **6** は全く得られず、環状アルデヒド **7** が良好な収率及び不斉収率で得られることがわかった(Scheme 3)。本発表では、これら 2 つの基質適用範囲の検討および想定される反応機構についても併せて報告する。

Scheme 3



## <参考文献>

1. a) Kakiuchi, F.; Chatani, N. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1077. b) Jazzar, R.; Hitce, J.; Renaudat, A.; Sofack-Kreutzer, J.; Baudion, O. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2654.
2. Oonishi, Y.; Kitano, Y.; Sato, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7305.

## 発表者紹介

氏名 増崎 修一 (ますさき しゅういち)  
所属 北海道大学大学院薬学研究院  
学年 修士一年  
研究室 精密合成化学研究室

