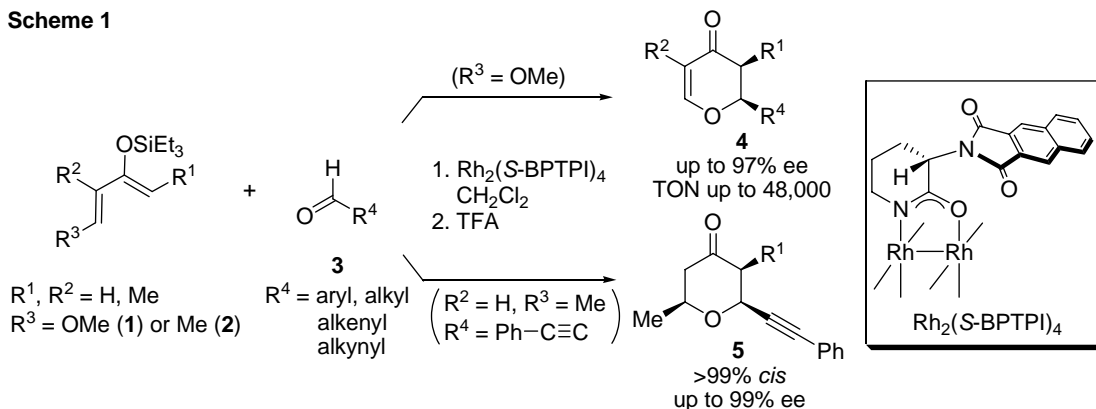


# ロジウム(II)錯体触媒を用いる不斉ヘテロ Diels-Alder 反応

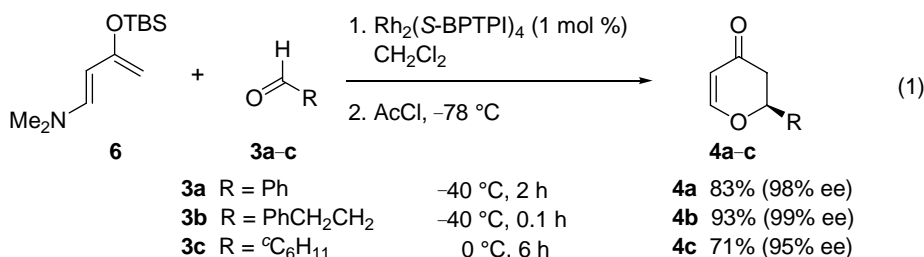
(北大院薬) 渡辺雄大 (M2)・鷲尾卓哉・嶋田修之・穴田仁洋・橋本俊一

当研究室では Danishefsky 型ジエン **1** およびシロキシ基 1 つで活性化されたジエン **2** と各種のアルデヒド **3** を基質とするヘテロ Diels-Alder (HDA) 反応にロジウム(II)アミダート錯体  $\text{Rh}_2(\text{S-BPTPI})_4$  を不斉ルイス酸触媒として用いると、完璧なエンド選択性かつ極めて高い不斉収率でジヒドロピラノン **4** またはテトラヒドロピラノン **5** が得られることを報告している<sup>1)</sup>。 $\text{Rh}_2(\text{S-BPTPI})_4$  はルイス酸触媒を用いた不斉反応としては異例の触媒回転数 (最高触媒回転数 48,000) を示す (Scheme 1)。

Scheme 1

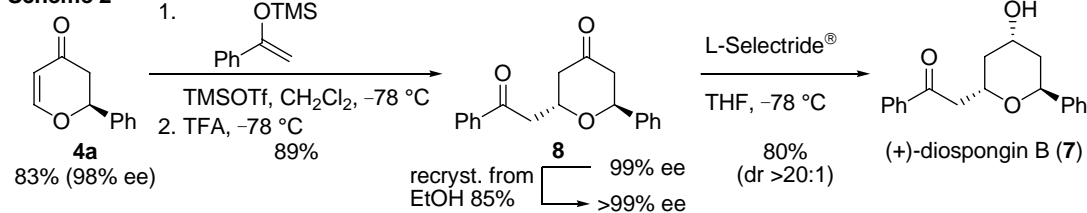


今回我々は、 $\text{Rh}_2(\text{S-BPTPI})_4$  を用いた Rawal ジエン **6** とアルデヒドとの不斉 HDA 反応<sup>2)</sup>を検討した。その結果、広範なアルデヒドがジエノフィルとして適用可能であり、特に、Danishefsky 型ジエンを用いた場合には満足いく結果が得られない脂肪族アルデヒドにおいても、高い不斉収率でジヒドロピラノン **4** が得られることが分かった (式 1)。本結果は Rawal ジエンとアルデヒドとの不斉 HDA 反応に不斉ルイス酸触媒を適用した初めての例になる。



また、本法の応用研究として抗骨粗鬆症作用を示す天然物ジオスポンジン B (**7**)の触媒的不斉合成を行った (Scheme 2)。ジヒドロピラノン **4a** とアセトフェノン由来のシリルエノールエーテルとの向山-Michael 反応を行った後、L-Selectride<sup>®</sup>を用いる位置および立体選択的還元を行うことで、ジオスポンジン B (**7**)の合成を達成した。

Scheme 2



(1) (a) Anada, M.; Washio, T.; Shimada, N.; Kitagaki, S.; Nakajima, M.; Shiro, M.; Hashimoto, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2665. (b) Washio, T.; Yamaguchi, R.; Abe, T.; Nambu, H.; Anada, M.; Hashimoto, S. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 12037. (2) (a) Huang, Y.; Unni, A. K.; Thadani, A. N.; Rawal, V. H. *Nature* **2003**, *424*, 146. (b) Unni, A. K.; Takenaka, N.; Yamamoto, H.; Rawal, V. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1336.