

5つの結合の開裂を伴う触媒的骨格転位反応

新木利治、中村達、寺田眞浩（東北大院理）

遷移金属を触媒とする骨格転位反応は複数の共有結合の切断と構築を経て進行し、複雑な骨格形成を一段階で行うことができることから近年注目を集めている。

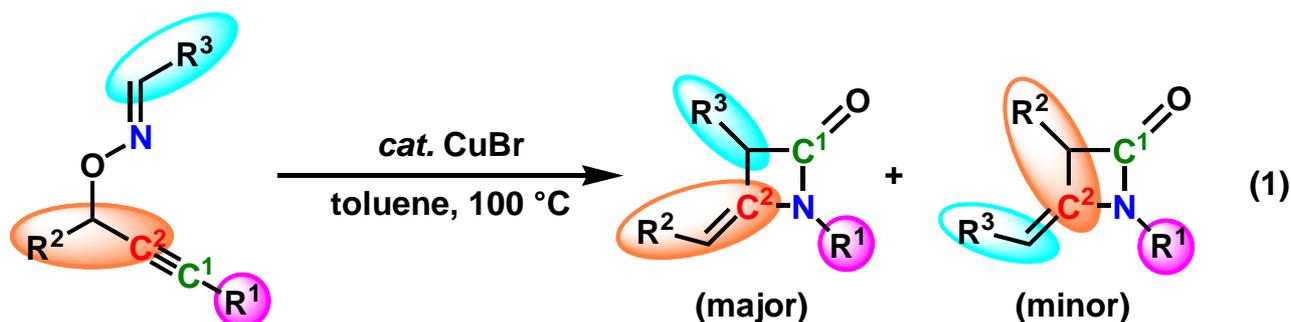
Trostらによる先駆的な報告¹⁾以来、1, n-エンインやプロパルギルエステルを用いた骨格転位反応が主な研究対象とされてきており、2本ないし3本の共有結合が開裂することが明らかにされている。近年では、アルキニルエポキシドを反応基質として用いた複雑な骨格転位反応が報告されている。この反応では、オキシラン部位の高度に歪んだ炭素-酸素結合を含む4本の共有結合の開裂が生じる。

今回我々は、O-プロパルギルアリールアルドキシムの5本の共有結合が銅触媒により開裂しβ-ラクタムが得られる、前例のない骨格転位反応が進行することを見出したので報告する²⁾。

O-プロパルギルアリールアルドキシムに触媒として10mol%の一価臭化銅を作用させると環化異性化が起こり、環外にオレフィン部位を持つβ-ラクタムが高収率で生成することを見出した(式1)。生成物は反応基質のプロパルギル部位とオキシム部位の置換基が交差した2種類の混合物となった。また反応基質のアルキン上の置換基R¹は生成物の窒素上へ特異的に転位した。

炭素13同位体による標識実験の結果から、反応基質の炭素-窒素二重結合、窒素-酸素結合、酸素-炭素結合、炭素-炭素三重結合、炭素-炭素結合の開裂が生じることが明らかになった。反応基質の共有結合が5本開裂する骨格転位反応は本反応が初めての例である。

生成物のβ-ラクタムは種々の生理活性物質に含まれる重要な基本骨格であり、本反応はβ-ラクタム骨格を持つ化合物の高原子効率的合成法として期待できる。



参考文献

- 1) Trost, B. M.; Tanoury, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1636.
- 2) Nakamura, I.; Araki, T.; Terada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2804.