

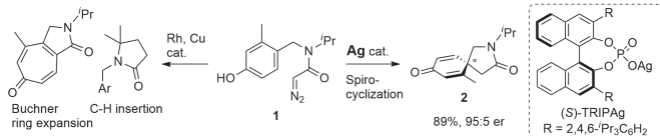
# 25S-am08S

銀触媒による化学およびエナンチオ選択的なフェノール類のスピロ環化反応の開発

○中山 弘貴<sup>1</sup>, 原田 慎吾<sup>1</sup>, 根本 哲宏<sup>1</sup> (<sup>1</sup>千葉大院薬)

【目的】金属カルベノイドは高活性炭素種であり、その反応性を制御する反応開発は挑戦的課題である<sup>1</sup>。フェノール部位をもつ  $\alpha$ -ジアゾアミド **1** をロジウムや銅触媒と反応させると Buchner 環拡大や C-H 挿入反応が進行する。今回、我々は銀触媒を反応させるとスピロ環化が進行し、**2** が得られることを見出した。キラル触媒として (*S*)-TRIPAg を用いるとエナンチオ選択性も発現した。生成物のスピロ環骨格は天然物や医薬分子にみられ、3 次元的な複雑性をもつ有用構造である。本骨格の触媒的不斉合成および反応機構の解明を目的として研究に着手した。

【方法・結果】 $\alpha$ -ジアゾアミド **1** を用いて触媒、溶媒、添加剤の検討を行った。その結果、触媒に 5 mol% の (*S*)-TRIPAg、1 当量の安息香酸を用いて 2-butanone 中 0 °C で反応させると、89% 収率、95:5 er でスピロ環化体 **2** が得られた。基質一般性の検討としてフェノール環やアミドの置換基を検討した結果、収率は 32-96% と幅があるものの、エナンチオ比は 94:6-99:1 と高い選択性を示した。実験的手法と量子化学計算を交えた反応機構解析についても併せて報告する。



1) (a) Z. Yu, B. Ma, M. Chen, H.-H. Wu, L. Liu, J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 6904. (b) R. R. Nani, S. E. Reisman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 7304.