ロジウム触媒によるプロパルギルエステルの 1,2-アシロキシ転位を経る新反応

酒井 一憲

New Reactions via 1,2-Acyloxy Rearrangement of Propargylic Esters by Rhodium Catalysts

Kazunori Sakai

Propargylic esters are transformed into vinylcarbenoids via 1,2-rearrangement of acyloxy groups by transition metal catalysts. This review describes new reactions proceeding via the 1,2-acyloxy rearrangement using rhodium catalysts.

はじめに

プロパルギルエステルのアルキン部位が、遷移金属錯体へ配位することにより求電子性が増加すると、エステル基の分子内求核攻撃を受ける。このとき、アルキン部位のエステル基側の炭素上で求核攻撃が起こると、5員環構造を有するビニルメタル種 A を経て 1,2-アシロキシ転位が進行し、ビニルカルベノイド種 B へ変換できる(式 1)¹⁾。このようにして発生させたビニルカルベノイド種 B は、シクロプロパン化、芳香族炭素-水素結合への挿入反応など様々な反応を起こすことが知られており、これまでに、パラジウム、白金、ルテニウム、金などの触媒を用いた様々な反応例が報告されてきた²⁾。最近、新たにロジウム錯体を触媒として用いた、プロパルギルエステルの 1,2-アシロキシ転位を鍵とする不飽和化合物との新反応が開発されたので、本稿にて紹介する³⁻⁵⁾。

1. 電子不足アルケン、アルキンとの反応

プロパルギルエステルを用いたアルケンのシクロプロパン化反応は数多く報告されているが、カルベノイド種が求電子的であるため、電子不足アルケンとの反応への適用は困難であった。しかしながら、2010 年、田中らはカチオン性のロジウム触媒を用いることで、アクリルアミド類のシクロプロパン化反応を達成した(式 2)³⁾。

また、アクリルアミド類に代わってアセチレンカルボン酸エステルを用いると、ビニルカルベノイド種とアルキンの[3+2]環化付加により、シクロペンテン誘導体が得られる(式 3)。

2. 一酸化炭素との反応

2010 年、福山、柳、Fensterbank、Malacria らは、一酸

化炭素加圧下、3-アシロキシ-1,4-エンインをロジウム触媒を用いて反応させると、[5+1]環化付加が進行し、レゾルシノール誘導体が得られることを報告している(式 4)^{4a)}。

本反応に関して筆者らは、エステル基の 1,2-転位により発生したビニルカルベノイド種 C と一酸化炭素の反応によってケテン D が生成し、6 π 電子環状反応、異性化を経て進行するという機構を提唱している(スキーム 1)。

実際、本反応を 20 当量のメタノールを添加して行った場合、目的のレゾルシノール誘導体の他に、ケテン中間体を捕捉して生成したと考えられるメチルエステルが得られたことも、上記の反応機構を支持している(式 5)。

3. アルキンとの反応

2011 年に Tang らは、3-アシロキシ-1,4-エンイン部位以外にも、アルキンをもつ基質をカチオン性ロジウム触媒存在下で反応させると、[5+2]分子内環化付加反応が進行し、シクロヘプタトリエン誘導体が生成すること

Scheme 1 Proposed mechanism of the [5+1] cycloaddition.

を報告している⁵⁾。この反応では、エステル基のアルキンへの求核攻撃によって生じたビニルメタル種 **E** が、カルベン種 **F** を経て、または直接、メタラシクロヘキサジエン種 **G** へ変換され、**G** のロジウムに配位したアルキンを捕捉することで、縮環した7員環を与えられている。このメタラシクロヘキサジエン種 **G** の生成過程と同様の機構は、パラジウム触媒系による3-アシロキシ-1,4-エンインのシクロペンタジエン誘導体への変換反応に関して、Rautenstrauch によって提唱されている(スキーム2)⁶⁾。

Scheme 2 Proposed mechanism of the intramolecular [5+2] cycloaddition.

また、Tang らは、トリアリールホスフィンが配位したロジウム触媒で、3-アシロキシ-1,4-エンインとアルキンの分子間反応による[5+2]環化付加体の合成も達成している^{5b)}。エンインと末端アルキン($R^4=H$)の反応では、メタラシクロヘキサジエン種へのアルキン挿入の向き(**H** or **I**)により、2種類の異性体が生成するが、アルキン由来の置換基を、アシロキシ基からより遠い位置にもつ異性体が主生成物として得られる。この位置選択性は、アルキンがメタラシクロヘキサジエン種の sp^2 炭素-金属結合に挿入する際に、炭素-炭素結合生成部位

での立体障害を避けるように進行するためであると考えられている(スキーム3)。また、ロジウムへの配位が可能なプロパルギル、またはホモプロパルギル位にヘテロ原子を有するアルキン類では、特に高位置選択的に目的の7員環化合物が得られる。

Scheme 3 Proposed mechanism of the intermolecular [5+2] cycloaddition.

おわりに

プロパルギルエステルの1,2-アシロキシ転位を経る反応に関して、ロジウム触媒を用いて最近開発された不飽和化合物を取り込む反応について紹介した。今後は他の不飽和化合物との反応に加え、不斉反応などへの展開が期待される。

文 献

- (a) K. Miki, S. Uemura, K. Ohe, *Chem. Lett.*, **34**, 1068 (2005); (b) J. Marco-Contelles, E. Soriano, *Chem. Eur. J.*, **13**, 1350 (2007); (c) K. Ohe, K. Miki, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, **67**, 1161 (2009)
- N. Marison, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 2750 (2007)
- Y. Shibata, K. Noguchi, K. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 7896 (2010)
- (a) C. Brancour, T. Fukuyama, Y. Ohta, I. Ryu, A.-L. Dhimane, L. Fensterbank, M. Malacria, *Chem. Commun.*, **46**, 5470 (2010); (b) T. Fukuyama, Y. Ohta, C. Brancour, K. Miyagawa, I. Ryu, A.-L. Dhimane, L. Fensterbank, M. Malacria, *Chem. Eur. J.*, **18**, 7243 (2012)
- (a) X.-Z. Shu, S. Huang, D. Shu, S. I. Guzei, W. Tang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 8153 (2011); (b) X.-Z. Shu, X. Li, D. Shu, S. Huang, C. M. Schienebeck, X. Xhou, P. J. Robichaux, W. Tang, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 5211 (2012)
- V. Rautenstrauch, *J. Org. Chem.*, **49**, 950 (1984)

(2012年5月25日受理)

酒井 一憲 慶應義塾大学大学院理工学研究科基礎理工学専攻 博士課程3年〔指導教官〕垣内史敏〔経歴〕2008年慶應義塾大学理工学部化学科卒業、2010年慶應義塾大学大学院理工学研究科修士課程修了(垣内史敏教授)、同年博士課程進学。〔受賞等〕第28回有機合成化学セミナーポスター賞。〔研究テーマ〕有機金属化学。〔連絡先〕e-mail: harder-to-breathe@a3.keio.ac.jp