

## [1, 2]-Phospha-Brook 転位を利用した形式的 [3+2] 環化付加による四置換フランの合成

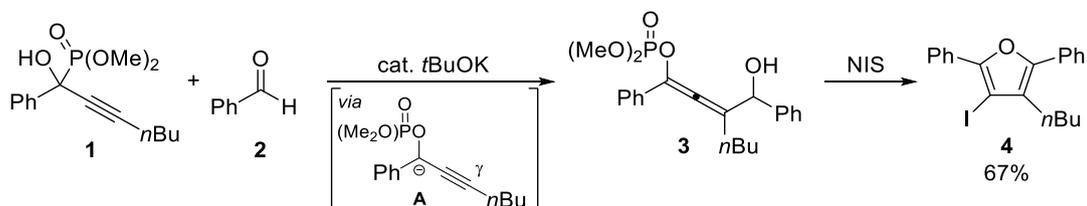
(東北大院理) ○會田 浩平・石川 奨・近藤 梓・寺田 眞浩

Synthesis of Tetrasubstituted Furans through Formal [3+2] Cycloaddition Utilizing [1,2]-Phospha-Brook Rearrangement (*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Kohei Aita, Sho Ishikawa, Azusa Kondoh, Masahiro Terada

Functionalized furans are an important class of heteroaromatic compounds, which are common motifs found in a variety of biologically active compounds. However, efficient methods for the synthesis of functionalized furans are still limited. In this context, we have developed an efficient synthesis of tetrasubstituted furans utilizing the [1,2]-phospha-Brook rearrangement based on the strategy of [3+2] cycloaddition. Treatment of a propargyl alcohol having a dimethoxyphosphoryl moiety at the  $\alpha$ -position with an aldehyde in the presence of a catalytic amount of *t*BuOK resulted in generation of a propargyl anion through the [1,2]-phospha-Brook rearrangement followed by addition to the aldehyde at the  $\gamma$ -position to provide an allenyl alcohol. Subsequently, the intramolecular cyclization of the resulting allenyl alcohol proceeded by treating with NIS in one-pot to afford the corresponding 3-iodo-2,4,5-trisubstituted furan in good overall yield.

**Keywords** : Furan; Base Catalysis; Phospha-Brook Rearrangement; Intramolecular Cyclization; One-pot Reaction

多置換フランは多様な生物活性物質の基本骨格に含まれる重要な複素芳香族化合物である。しかしながら、置換基の位置が高度に制御された多置換フランの合成法はいまだ限られており、新たな方法論の開拓が求められている。そこで今回我々は、入手容易なプロパルギルアルコール **1** とアルデヒド **2** を出発物質として用い、段階的な形式的[3+2]環化付加による四置換フランの新たな合成法の開発を行った<sup>1)</sup>。すなわち、プロパルギルアルコール **1** とアルデヒド **2** に対し、ブレンステッド塩基触媒として *t*BuOK を作用させることで、**1** の脱プロトン化と[1,2]-phospha-Brook 転位を経てプロパルギルアニオン中間体 **A** が触媒的に発生し、この中間体が  $\gamma$  位で位置選択的に **2** に付加することでアレニルアルコール **3** が生成した。さらに **3** に対しワンポットで NIS を作用させることでリン酸の脱離を伴うヨード環化が進行し、四置換フラン **4** が良好な収率で得られた。



1) A. Kondoh, K. Aita, S. Ishikawa, M. Terada, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 2105.