コバルト/光レドックス協働触媒を利用するエステル含有 1,6-ジインの環化異性化反応による 1-ナフトール誘導体の合成

(名大院創薬) ○山田啓士・安井猛・山本芳彦

Synthesis of 1-Naphthol Derivatives via Cycloisomerization of 1,6-Diynes Bearing Ester Moiety Mediated by Cobalt and Photoredox Cooperative Catalysis (*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Nagoya University*,) Keiji Yamada, Takeshi Yasui, Yoshihiko Yamamoto.

Low valent cobalt species, which can be prepared in situ from an air-stable cobalt(II) precatalyst and a reductant such as zinc or manganese, are effective catalysts for cycloisomerization. Recently, cobalt/photoredox cooperative catalysis has emerged as an effective method to genenrate the low valent cobalt species in situ.

In this work, we developed a new synthetic method for the synthesis of 1-naphthol derivatives from 1,6-diynes bearing an ester moiety by utilizing a cobalt/photoredox cooperative catalysis. This cycloisomerization proceeds via the cleavage of the ester C–O bond, generating an allene intermediate. 1-Napthol derivatives can be obtained from this intermediate via 6π -electrocyclization. The desired product is also obtained by using a cobalt(II) precatalyst and a zinc, albeit in low yield.

Keywords: Cobalt catalyst; Photoredox catalyst; Cycloisomerization; 1-Naphthol

安定なコバルト(II)触媒前駆体と亜鉛やマンガンのような還元剤から反応系中で調製される低原子価のコバルト種は環化異性化反応に有効である。一方、近年では、コバルト触媒と光レドックス触媒が協働する触媒系が、反応系中で低原子価のコバルト種を調製する効果的な手法として用いられ始めている。

今回我々は、コバルト-光レドックス協働触媒を用いることで、エステル含有 1,6-ジインから 1-ナフトール誘導体を合成する方法を開発した。この環化異性化反応は C-O 結合の開裂を経て進行し、アレン中間体を生成する。その後、 6π 電子環状反応により、1-ナフトール誘導体が得られる。この生成物はコバルト(II)触媒前駆体と還元剤として亜鉛を用いる条件においても得られるが、低収率であった。

