

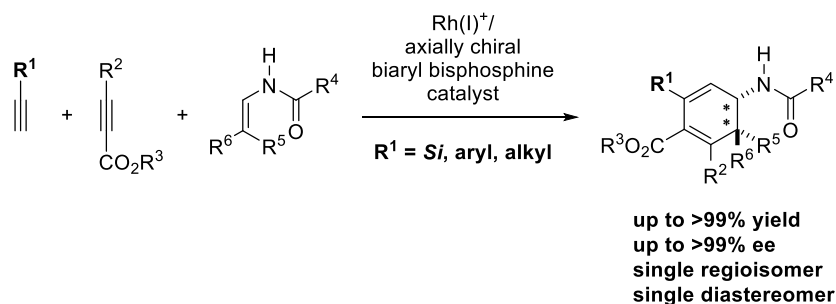
カチオン性ロジウム(I)触媒を用いた高選択的分子間三量化反応による光学活性シクロヘキサジエニルアミンの合成

(東工大物質理工¹) ○藤井 航平¹・益富 光児¹・柴田 祐¹・永島 佑貴¹・田中 健¹
 Synthesis of Chiral Cyclohexadienylamines by Cationic Rhodium(I)-Catalyzed Highly Selective Intermolecular Cross-Cyclotrimerization (¹*Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology*) ○Kohei Fujii,¹ Koji Masutomi,¹ Yu Shibata,¹ Yuki Nagashima,¹ Ken Tanaka¹

Chiral 2,4-cyclohexadienyl-1-amines are attractive synthetic targets since they are core structural motifs in biologically active natural products and are also applied as synthetic intermediates in pharmaceuticals.¹ Most of the synthetic approaches to them are multi-step and/or diastereoselective synthesis, although the straightforward enantioselective synthesis is highly desired. Herein, we report a synthetic method of polysubstituted cyclohexadienylamines by the chemo-, regio-, diastereo-, and enantioselective intermolecular cross-cyclotrimerization of terminal alkynes, acetylenecarboxylates, and enamides in the presence of cationic rhodium catalysts.

Keywords: *Asymmetric Catalysis; Cross-Cyclotrimerization; Cyclohexadienylamine; Enamides; Rhodium*

キラル 2,4-シクロヘキサジエニル-1-アミン骨格は天然物や生理活性物質に含まれ、医薬品の合成中間体として応用される有用な化合物群である¹。しかし、その合成法のほとんどが多段階を要するものや、ジアステレオ選択的なものであり、短工程かつエナンチオ選択的合成法が求められている。本研究では、カチオン性ロジウム触媒存在下、末端アルキン、アセチレンカルボン酸エステル、エナミドによる化学/位置/ジアステレオ/エナンチオ選択的分子間交差環化三量化反応による、多置換シクロヘキサジエニルアミン合成法を見出した。



- (1) a) Bunnage, M. E.; Ganesh, T.; Masesane, I. B.; Orton, D.; Steel, P. G. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 239–242.
 b) Fukuyama, T.; Nakatsuka, S.; Kishi, Y. *Tetrahedron* **1981**, *37*, 2045–2078. c) Yeung, Hong, S.; Corey, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6310–6311.