

イリジウム触媒によるアリルアリールエーテルのエナンチオ選択的環化異性化反応

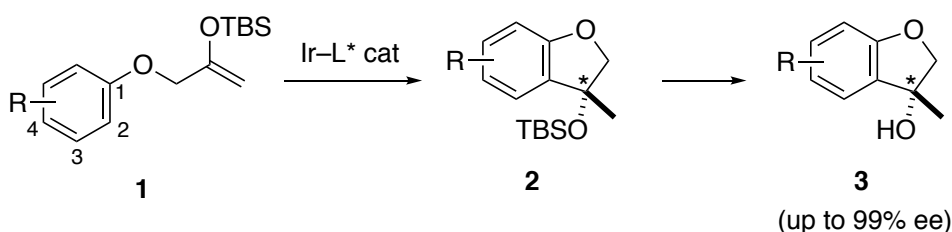
(京都大学) ○日下 智史・大村 智通・杉野目 道紀

Iridium-Catalyzed Enantioselective Cycloisomerization of Allylic Aryl Ethers (*Kyoto University*) ○Satoshi Kusaka, Toshimichi Ohmura, Michinori Suginome

We have previously reported an iridium-catalyzed cycloisomerization of allylic ethers **1** to afford 2,3-dihydrobenzofurans **2**. In this study, we focus on the enantioselectivity of the cycloisomerization. A systematic study of the substrate structure revealed that the reaction proceeded with high enantioselectivity when 4 position of the aromatic ring has a substituent. *Keywords* : C–H activation; asymmetric synthesis; dihydrobenzofuran; cycloisomerization; hydroarylation

遷移金属触媒によるアリルアリールエーテルの環化異性化による 2,3-ジヒドロベンゾフラン誘導体の合成は、調製容易な出発物を用いる原子効率の高い分子変換である。しかしながら、変換を受ける 2 位の C–H 結合は活性化が容易ではなく、これを促進する配位性官能基を 3 位に導入する必要がある。これに対し我々は、3 位に配位性官能基を有さないアリルアリールエーテル **1** の環化異性化が、イリジウム触媒存在下で効率よく進行し、2,3-ジヒドロベンゾフラン **2** を得ることができることを報告した¹⁾。今回、この環化異性化反応で生じる不斉炭素中心の立体化学制御に焦点を絞り検討を行なったので報告する。

2 はキラルカラムによる光学分割が困難であったため、まず対応するアルコール **3** に変換し、鏡像異性体過剰率を求める手順を確立した。次に **1** の芳香環上の置換基がエナンチオ選択性に与える影響を調べた。様々な基質を検討した結果、4 位に置換基を有する場合に、92% ee を超える高い選択性を与えるという一般的傾向を見出した。



1) 日下, 大村, 杉野目, 日本化学会第 99 春季年会 (2019), 1H4-39.