

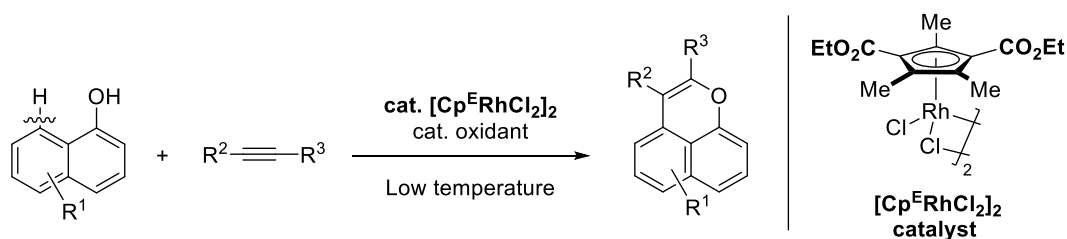
電子不足 Cp ロジウム(III)錯体触媒を用いた室温における 1-ナフトールと内部アルキンとの酸化的[4+2]環化反応

(東工大物質理工学院) ○Antonio Junio Araujo Dias・高橋 洋人・永島 佑貴・田中 健 Room Temperature Oxidative Coupling of 1-Naphthols with Internal Alkynes Catalyzed by an Electron-deficient CpRh(III) Complex (*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○ Antonio Junio Araujo Dias, Hiroto Takahashi, Yuki Nagashima, Ken Tanaka

In recent years, many oxidative cyclization reactions of phenol derivatives and alkynes catalyzed by transition metal complexes have been reported, but as for the [4+2] cyclization reaction¹ between 1-naphthols and internal alkynes, the need for high temperature and/or stoichiometric amount of oxidant still left room for improvement. In this study, we found that this cyclization proceeds in good yield even with a catalytic amount of oxidant at room temperature by using an electron-deficient cyclopentadienyl rhodium (III) catalyst developed in our laboratory ($[\text{Cp}^{\text{F}}\text{RhCl}_2]_2$)² as a catalyst. In addition, regarding naphthols, it was found that the variation of the reactant bearing a methoxy group at the 5-position afforded the desired product in high yields. As for the alkynes, electron-rich substrates showed better reactivity than the electron-poor analogs.

Keywords : Oxidative Coupling • Rhodium • 1-Naphthol • Internal Alkyne • Room Temperature

近年、遷移金属錯体触媒を用いたフェノール類とアルキンとの酸化的環化反応が数多く報告されてきたが、1-ナフトールと内部アルキンとの[4+2]環化反応¹⁾については、高温条件や化学量論量の酸化剤を必要とするという課題が残されていた。本研究では、当研究室で開発した電子不足シクロペンタジエニルロジウム(III)触媒($[\text{Cp}^{\text{F}}\text{RhCl}_2]_2$)²⁾を用いると、室温かつ触媒量の酸化剤のみを用いる温和な条件下にて、良好な収率で反応が進行することを見出した。基質適用範囲の検討の結果、5位にメトキシ基を有するナフトールを用いると高収率で生成物が得られ、電子豊富アルキンを用いると、電子不足アルキンよりも高い収率で生成物が得られることを見出した。



1) (a) S. Mochida, M. Shimizu, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *Chem. Asian J.* **2010**, 5, 847. (b) L. Ackermann, E. Diers, A. Manvar, *Org. Lett.* **2012**, 14, 3416. (c) P. K. Dutta, M. K. Ravva, S. Subhabrata, *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 1176.

2) Y. Shibata, K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10917.