

## 金/ホスフィン-ボラン触媒系によるアルキン部位を有するマロン酸エステル誘導体の Conia-Ene 反応

(長崎大院工<sup>1</sup>・長崎大環境保全セ<sup>2</sup>・ドルトムント工科大<sup>3</sup>) ○桑原 麟太郎<sup>1</sup>・小野寺 玄<sup>1</sup>・福田 勉<sup>2</sup>・ノーバート クラウゼ<sup>3</sup>・木村 正成<sup>1</sup>

Conia-Ene Reaction of Malonate Derivatives Bearing Alkyne Moiety by Using Au/Phosphine-Borane Catalyst System (<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Nagasaki University, <sup>2</sup>Environmental Protection Center, Nagasaki University, <sup>3</sup>TU Dortmund University) ○Rintaro Kuwahara,<sup>1</sup> Gen Onodera,<sup>1</sup> Tsutomu Fukuda,<sup>2</sup> Norbert Krause,<sup>3</sup> Masanari Kimura<sup>1</sup>

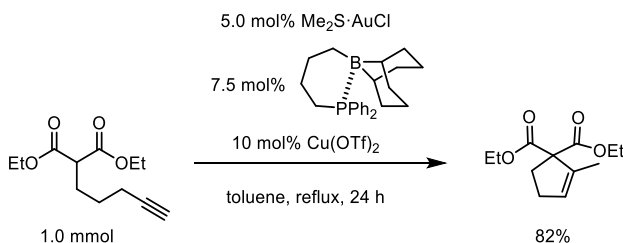
Conia-Ene reaction, intramolecular nucleophilic addition of enols to alkynes and alkenes, is a highly atom-economic reaction, and, by using transition-metal-catalyst, this carbon-carbon bond formation can proceed under mild conditions. However, in general, the scope of the Conia-Ene reaction has been limited to 1,3-diketones and  $\beta$ -ketoesters, which can easily provide the corresponding enols. This limitation is also applied to the case of using gold complex, useful catalyst for intramolecular addition reactions of alkynes and alkenes. We found that the Conia-Ene reaction of malonates having lower acidic  $\alpha$ -hydrogen proceeds by using a phosphine-borane ligand with a gold catalyst.

The Conia-Ene reaction of diethyl malonate bearing a terminal alkyne moiety was carried out in the presence of a gold catalyst, a butylene-linked phosphine-borane ligand, and a copper salt. As a result, the corresponding cyclic product was obtained in a high yield of 82%. This reaction system was also applicable to a variety of other malonates.

**Keywords :** Conia-Ene reaction, gold catalyst, phosphine-borane, cyclization, C-C bond formation

アルキンやアルケンといった  $\pi$  電子系に対するエノールの分子内付加反応である Conia-Ene 反応は、遷移金属触媒を用いると温和な条件下で炭素-炭素結合を形成させることができ、また原子効率が高いという特徴がある。しかしながら、一般的に Conia-Ene 反応における適用範囲は、エノール化しやすい 1,3-ジケトンや  $\beta$ -ケトエステル類に限られていた。これはアルキンやアルケンへの分子内付加反応によく用いられる金触媒においても例外ではない。本研究では、金触媒の配位子にホスフィン-ボランを用いることで、より  $\alpha$  水素の酸性度が低いマロン酸エステル類の分子内アルキン部位に対する Conia-Ene 反応が進行することを見出した。

金触媒とブチレン鎖で架橋されたホスフィン-ボラン配位子、および銅塩存在下において、末端アルキン部位を有するマロン酸ジエチルの Conia-Ene 反応を行った。その結果、目的とする環化体が 82% と高収率で得られた。また本反応は、その他の様々なマロン酸エステル誘導体に適用可能であった。



1) J. J. Kennedy-Smith, S. T. Staben, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4526–4527.