

ロジウム触媒(I)による動的速度論的光学分割を経由したアルキンの分子内不斉ヒドロアシル化反応

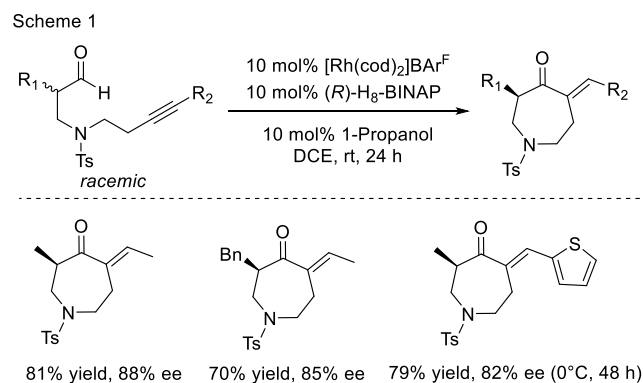
(北大院薬) ○高岸 和輝、劉 宜旻、大西 英博、佐藤 美洋

Rhodium(I)-Catalyzed Enantioselective Intramolecular Hydroacylation of Alkynes through Dynamic Kinetic Resolution (*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Hokkaido University*) ○Kazuki Takagishi, Yi-Min Liu, Yoshihiro Oonishi, Yoshihiro Sato

The rhodium-catalyzed intramolecular hydroacylation of alkynes is well known to give various cyclic ketone derivatives. To date, there are only two examples of the enantioselective hydroacylation of alkynals.¹ In this context, we found that rhodium-catalyzed enantioselective intramolecular hydroacylation of racemic 6-alkynals having a substituent at the α -position using 1-propanol as an additive gave 7-membered cyclic ketones in good yields with high ees (Scheme 1). These results suggest that the hydroacylation proceeds through a dynamic kinetic resolution.² In this presentation, we will also report the details of the reaction mechanism.

Keywords : Rhodium; Hydroacylation; Dynamic Kinetic Resolution; Cyclization; Asymmetric Synthesis

ロジウム触媒によるアルキンの分子内ヒドロアシル化反応は、様々な環状ケトン誘導体を与える反応として知られている。しかし、この反応を触媒的不斉合成へと応用した例は2例しか報告されていない¹。今回我々は、光学活性なロジウム触媒存在下、添加剤として1-プロパノールを用いると、 α 位に置換基を持つラセミ体のアルキナールの分子内ヒドロアシル化反応により、良好な収率および不斉収率で7員環ケトンが得られることを見出した (Scheme 1)。この反応では動的速度論的光学分割を経由して反応が進行していることが示唆される²。本発表では反応機構の詳細についても併せて報告する。



1) (a) Tanaka, K.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10296. (b) Tanaka, K.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8078. 2) Rhodium(I)-catalyzed enantioselective intramolecular hydroacylation of 4-alkenal through dynamic kinetic resolution using 1-adamantamine instead of 1-propanol as an additive has been reported. See: Chen, Z.; Aota, Y.; Nguyen, H. M.; Dong, V. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4705.