

ロジウム触媒による、ホルムアルデヒドを用いたエンイン類の不斉環化ヒドロホルミル化反応

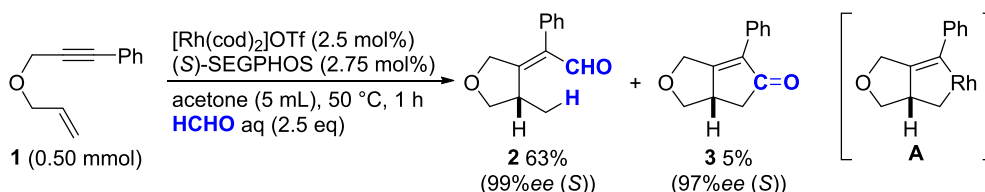
(奈良先端大物質) ○林 映杉・垣内 喜代三・河合 壯・森本 積

Rh(I)-Catalyzed Asymmetric Cyclohydroformylation of Enynes with Formaldehyde (*Division of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology (NAIST)*) ○Erin Hayashi, Kiyomi Kakiuchi, Tsuyoshi Kawai, Tsumoru Morimoto

The rhodium(I)-catalyzed reaction of enynes with formaldehyde led to the cyclohydroformylation, yielding cyclic α,β -unsaturated aldehydes. We employed a chiral biarylphosphine ligand affording aldehydes with enantioselectivity of almost unity. These results indicate a novel and specific reaction scheme of formaldehyde with a cyclic Rh complex. **Keywords** : Rhodium; Formaldehyde; Enyne; Cyclohydroformylation; Asymmetric Reaction

ホルムアルデヒド HCHO は、重要な C1 原料の一つである。従来は、その高度に正に分極した炭素原子への電子豊富な化学種の付加反応を利用して、新たな有機化合物が合成されてきた。一方、我々のグループでは、ロジウム錯体によるホルミル C-H 結合の切断を経る CO 単位と 2H 単位とへの脱カルボニル化分解を利用した、ホルムアルデヒドの新しい化学変換を開発してきた¹⁾。今回、エンイン類とホルムアルデヒドとの反応において、脱カルボニル化を経ない、環化ヒドロホルミル化反応を見出した。

[Rh(cod)₂]OTf を触媒、キラルな軸不斉ビアリール系ホスフィン ((*S*)-SEGPPOS) を配位子とし、エンイン **1** をホルムアルデヒド (ホルムアルデヒド水溶液) と反応させたところ、主として環化ヒドロホルミル化反応が進行し、環状 α,β -不飽和アルデヒド誘導体 **2** が単離収率 63%、(*S*)-エナンチオマー過剰率 99%*ee* で得られた²⁾。**1** を、同様の触媒条件下ホルムアルデヒドと等価成分の合成ガス (CO/H₂) と反応させても **2** は全く生成しなかったことから、**2** の生成反応にはホルムアルデヒドの CO+H₂ への脱カルボニル化がほとんど関与していないことが推測される。また、カルボニルのみが挿入された副生成物、環化カルボニル化合物 **3** が **2** とほぼ同等のエナンチオマー過剰率 (97%*ee*)、かつ、同じ絶対立体配置で得られた。このことから、**2** は、**3** と同一の、**1** とロジウム錯体から形成されるロダサイクル **A** を経由しており、ホルムアルデヒドと **A** との間に新しい反応形式が介在していると考えられる。



1) T. Morimoto *et al.* *Tetrahedron* **2015**, 71, 875 and references therein. 2) エンイン類とアルデヒドとの環化ヒドロアシル化反応 : (a) K. Tanaka *et al.* *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 12578; (b) C. H. Cheng *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 16116.