

# キラル銅錯体触媒を用いるイミノラクトンとアルキリデンピラゾロンとの *endo'*-選択的不斉[3+2]環化付加反応

(中大理工<sup>1</sup>・中大院理工<sup>2</sup>) ○室井賢二<sup>1</sup>・古屋翔平<sup>2</sup>・福沢信一<sup>1</sup>

Copper-catalyzed *endo'*-Selective Asymmetric [3+2] Cycloaddition of Iminolactone with Alkylidene Pyrazolone (<sup>1</sup>*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Chuo University*, <sup>2</sup>*Department of Applied Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Chuo University*) ○Kenji Muroi,<sup>1</sup> Shohei Furuya,<sup>2</sup> Shin-ichi Fukuzawa<sup>1</sup>

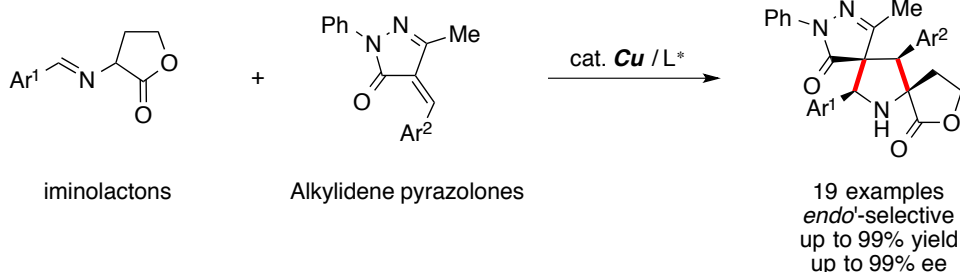
Chiral spiropyrazolone compounds are desired for the development of synthetic methods due to their strong biological activity and high reactivity in synthetic chemistry. As an efficient synthetic method, organocatalytic asymmetric cycloadditions have been actively developed, but there are very limited reports on the use of chiral metal complex catalysts. Indeed, in 2018, Cai et al. reported a chiral organocatalytic asymmetric [3+2] cycloaddition reaction of iminolactones with alkylidene pyrazolones, but no examples using metal complex catalysts have been reported yet.

In this work, we have developed metal complex-catalyzed asymmetric [3+2] cycloaddition reactions of iminolactones with alkylidene pyrazolones. We found that a chiral copper complex catalyst can be used to synthesize pyrrolidine chiral spiropyrazolone skeletons with high *endo'*-selectivity and enantioselectivity.

**Keywords:** Cycloaddition; Spiropyrazolone; Pyrrolidine; Copper Catalyst; Asymmetric Synthesis

キラルスピロピラゾロン化合物は、その強力な生物活性と合成化学における高い反応性から、合成法の発展が望まれている。<sup>1)</sup> この効率的合成手法として、有機分子触媒を用いる不斉環化付加反応が盛んに開発されているが、金属錯体触媒を用いる報告例は非常に限られている。実際に、2018年にCaiらは、キラル有機分子触媒を用いたイミノラクトンとアルキリデンピラゾロンとの不斉[3+2]環化付加反応を報告しているが<sup>2)</sup>、金属錯体触媒を用いる例は未だ報告されていない。

本研究では、金属錯体触媒を用いたイミノラクトンとアルキリデンピラゾロンとの不斉[3+2]環化付加反応の開発に取り組んだ。その結果、キラル銅錯体触媒を用いることで、ピロリジンキラルスピロピラゾロン骨格を高い *endo'*-選択的かつエナンチオ選択的に合成できることを見つけた。



1) C.-Y. Tan, H. Lu, J.-L. Xhang, J.-Y. Liu, P.-F. Xu, *J. Org. Chem.*, **2020**, 85 (2), 594-602.

2) N. Chen, L. Zhu, L. Gan, Z. Liu, R. Wang, X. Cai, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 2939.