

## シンコナルカロイド由来有機分子触媒を用いた 2-ナフトール類の不斉脱芳香族的臭素化反応

(兵庫県大院理) ○大前 皓平・下垣 実央・三宅 由寛・藤田 守文  
 Highly Enantioselective Dearomatizing Bromination of 2-Naphthols Using Organocatalysts Derived from Cinchona Alkaloids (Graduate School of Science, University of Hyogo) ○Kouhei Omae, Mio Shimogaki, Yoshihiro Miyake, Morifumi Fujita

Dearomatization reactions using nucleophiles have been explored to date. In contrast, dearomatization reactions with electrophiles are still limited. Herein, we report an enantioselective dearomatizing bromination of 2-naphthols catalyzed by cinchona alkaloid-based organocatalysts, providing the corresponding naphthalenones bearing quaternary stereocenter in high yields with high enantioselectivities.

*Keywords* : Asymmetric Reaction, Organocatalysts, Dearomatization

脱芳香族化反応は、平面構造である芳香族から生理活性物質や天然物の合成に有用な三次元骨格を構築できる強力な手段の一つであり、古くから研究が行われている。これまで、求核剤を用いた脱芳香族化反応の例は数多く報告されているものの、求電子剤を用いた例は少ない。特に脱芳香族的ハロゲン化反応は有用な構造を与えるにも関わらず報告例は限られている。そこで今回、有用なキラルビルディングブロックを形成できる不斉脱芳香族的臭素化に着目し、研究を行った。想定した反応では臭素化剤は反応性が高いため、触媒を介さずにラセミ生成物を与える経路が考えられる。本研究では目的の不斉反応が速やかに進行し、高収率・高エナンチオ選択性が得られる不斉触媒の開発および反応条件の探索を行った。

まず、不斉触媒の不斉源としてシンコナルカロイドであるキニジン(QD)をジクロロピリダジン、ピリジン類へ付加させ、三種類の不斉触媒 **1** を合成した。不斉触媒 **1** 存在下、酢酸エチル溶媒中、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸メチル **2** と *N*-ブロモフタルイミド **3** を添加し、 $-80^{\circ}\text{C}$  で脱芳香族的臭素化反応を行った (Scheme 1)。触媒構造の検討の結果、フトラジン骨格を有する触媒 **1b** を用いた場合に、高収率・高エナンチオ選択性で生成物 **4** が得られた。また、基質の置換基 R' がエナンチオ選択性の向上に寄与することが分かった。

Scheme 1. asymmetric dearomatizing bromination reaction

