

キラルビスグアニジウム/次亜ヨウ素酸塩触媒を用いた 2-オキシインドール類のエナントチオ選択的酸化的二量化反応の開発

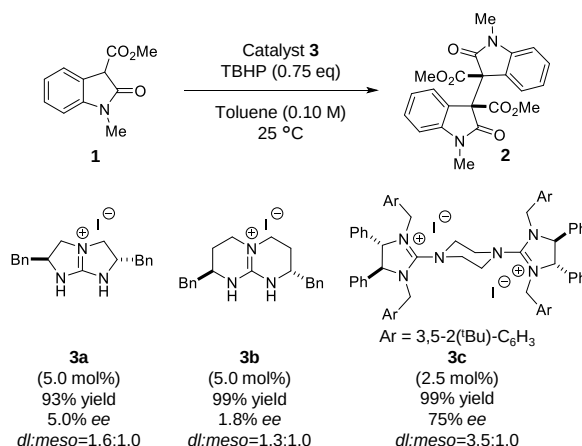
(東農工大院工¹・河南師範大²・南洋理工大³) ○清水 祐汰¹・森 偉央¹・杉本 幸太¹・Ban Xu²・Tan Choon-Hong³・小田木 陽¹・長澤 和夫¹

Development of enantioselective oxidative dimerization of 2-oxindoles using chiral bis-guanidium/hypoiodite catalyst (¹*Faculty of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*, ²*School of Chemistry, Chemical Engineering and biotechnology, Henan Normal University*, ³*School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanyang Technological University*) ○Yuta Shimizu,¹ Io Mori,¹ Kota Sugimoto,¹ Ban Xu,² Choon Hong-Tan,³ Minami Odagi,¹ Kazuo Nagasawa¹

Hypoiodite salt is an environment-friendly oxidant and can be generated in situ from the corresponding onium iodides in the presence of oxidants. This reaction species can also oxidatively activate nucleophiles, allowing asymmetric reactions. In this study, enantioselective oxidative dimerization of 2-oxindole **1** was investigated using a chiral guanidinium/hypoiodite catalyst system. We found that the dimerization reaction proceeded to give corresponding bis-oxindole **2** in 99% yield with 75% ee (*dl:meso* = 3.5:1.0) under the conditions in the presence of catalyst **3c** with TBHP at 25 °C.

Keywords: Organocatalyst; Hypoiodite; Guanidine; Bis-Oxindole; Enantioselective Oxidative Homocoupling

【目的】次亜ヨウ素酸(IOH)は、反応系においてヨウ化物イオンと、安定かつ安価な過酸化水素から容易に調整可能な環境調和型の酸化剤であり、当該活性種を用いたカルボニル α 位の極性転換を伴った不斉反応の開発が盛んに行われている¹⁾。しかしながら、次亜ヨウ素酸触媒を用いる反応系において、優れた立体選択性を示すキラルオニウム触媒の構造



は未だ限られている。本研究では、キラルグアニジウム有機触媒に着目し、オキシインドール **1** の立体選択的酸化的二量化反応に対する新たな触媒の探索を行なった。

【実験・結果】代表的なキラルグアニジウム触媒 **3a-3c** をヨウ素アニオンの対カチオンとして検討を行った。その結果、触媒 **3c**²⁾存在下、オキシインドール **1** に対して、トルエン溶媒中、25 °C にて、酸化剤として TBHP を作用させたところ、目的とするビスオキシインドール **2** が収率 99%、75% ee (*dl:meso* = 3.5:1.0)で得られることを見出した。

【参考文献】 1) Muhammet, U.; Ishihara, K. *ChemCatChem* **2012**, 4, 177-185; 2) Zong, L.; Tan, C. H. *Acc. Chem. Res.* **2017**, 50, 842-856.