トレースレス活性化基戦略に基づくヒドリド転位型二重 C(sp^3)-H 結合官能基化による炭素縮環骨格の構築

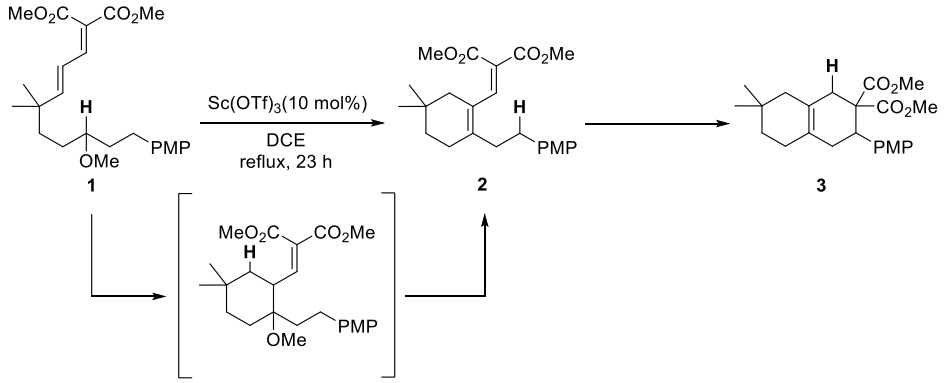
（東農工大院工）〇松野 昂之・森 啓二

Double C(sp^3)-H bond functionalization based on traceless activating group strategy: effective approach to fused-carbocyclic skeleton (*Graduate school of engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*) 〇Takayuki Matsuno, Keiji Mori

Recently, we have developed sequential hydride shift mediated double C(sp^3)-H bond functionalization. For an application of this method to the construction of fused-carbocycles, harsh reaction conditions and high catalyst loading were indispensable because of the absence of adjacent hetero atom, which is important for the promotion of hydride shift. Herein we want to report an effective approach to fused-carbocyclic skeleton by double C(sp^3)-H bond functionalization. The key of the present reaction is the “traceless activating group strategy”, in which alkoxy group, a promoter of hydride shift, is lost after the event. This setting well promoted the desired reaction, and target fused-carbocycles were obtained in good chemical yields under low catalyst loading.

Keywords: Hydride shift; Internal Redox reaction; Double C-H bond functionalization; Traceless activating group

近年我々は、ヒドリド転位型 C-H 結合官能基化(分子内 redox 反応)の連続利用による二重 C(sp^3)-H 結合官能基化法の開発に成功している [1)]。複素環合成のみであった本手法を炭素環合成に拡張することにも成功しているが、ヒドリド転位を促進するヘテロ原子がないために効率性の点で課題があった。今回、ヒドリド転位の駆動力となるアルコキシ基がヒドリド転位後に消失する”トレースレス活性化基戦略”を採用することで、縮環炭素類環の高効率合成に成功した。すなわち、炭素上にメトキシ基を持つシンナミリデンマロナート **1** のジクロロエタン溶液に対して 10 mol%の $Sc(OTf)_3$ を加えて加熱還流すると、分子内 redox 反応/メトキシ基の脱離/分子内 redox 反応が連続的に進行し、対応するデカリン誘導体 **3** が収率 90%で得られた。



1) (a) Mori, K.; Isogai, R.; Kamei, Y.; Yamanaka, M.; Akiyama, T. *JACS.* **2018**, *140*, 6203. (b) Mori, K.; Umehara, N.; Akiyama, T. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 7327. (c) Yokoo, K.; Sakai, D.; Mori, K. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 5801.

© The Chemical Society of Japan