

γ-シクロデキストリンを有するイミダゾリウム塩を NHC 配位子前駆体として用いたロジウム触媒によるイサチンの不斉アリール化反応

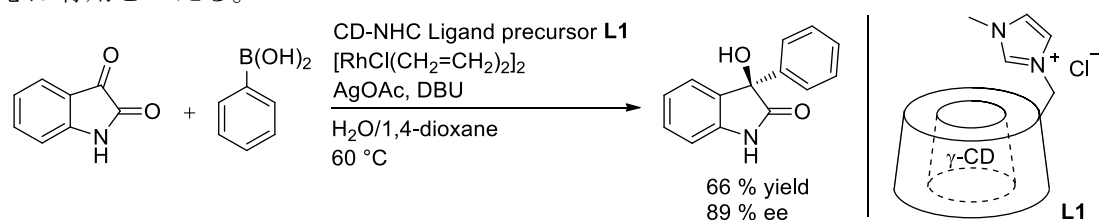
(関西大¹・大阪歯科大²・大阪大³・東京大⁴) ○野澤 匠陸¹・津田 進²・上田 陵仁³・藤原 眞一²・岩崎 孝紀⁴・神戸 宜明³・西山 豊¹

Rhodium-Catalyzed Asymmetric Arylation of Isatins Using an Imidazolium Salt Bearing a γ-Cyclodextrin as a *N*-Heterocyclic Carbene Ligand Precursor (¹Kansai University, ²Osaka Dental University, ³Osaka University, ⁴The University of Tokyo) ○Narumichi Nozawa,¹ Susumu Tsuda,² Ryoji Ueda,³ Shin-ichi Fujiwara,² Takanori Iwasaki,⁴ Nobuaki Kambe,³ Yutaka Nishiyama¹

3-Aryl-3-hydroxy-2-oxindole skeleton is found in several drug candidates, and asymmetric arylation of *N*-substituted isatins has been developed to give corresponding enantioselective compounds.¹⁾ Although there are few reports of highly enantioselective arylation of NH isatins due to their low reactivity,²⁾ the asymmetric arylation of NH isatins can be valuable for atom efficiency. In this work, we have investigated asymmetric arylation of NH isatins with arylboronic acids in the presence of cyclodextrin-*N*-heterocyclic carbene-rhodium (CD-NHC-Rh) catalysts prepared from chlorobis(ethylene)rhodium complex NH isatin reacted with phenylboronic acid under optimized condition to obtain the optically active 3-hydroxy-3-phenyl-2-oxindole in 66 % yield with 89 % ee.

Keywords : Cyclodextrin; *N*-Heterocyclic carbene; Isatin; Asymmetric Arylation

光学活性な 3-aryl-3-hydroxy-2-oxindole は医薬品候補の化合物に見られる構造であり、*N*-置換イサチン類の不斉アリール化反応が開発されてきた^{1,2)}。一方、NH イサチン類は反応性の低さから、それ自体を基質に用いた高エナンチオ選択的なアリール化反応の報告例は少ないが²⁾、原子効率の観点から NH イサチン類の不斉アリール化反応は有用といえる。



本発表ではγ-シクロデキストリン(γ-CD)を有するイミダゾリウム塩(L1)とクロロビスエチレンロジウム錯体から CD-NHC-Rh 触媒を水系溶媒中で調製し、この CD-NHC-Rh 触媒存在下、アリールボロン酸を用いてイサチン類に対する不斉アリール化反応について検討した。その結果、最適条件下、フェニルボロン酸を用いた場合、光学活性な 3-hydroxy-3-phenyl-2-oxindole を収率 66 %、89 % ee で得た。

1) Shintani, R.; Inoue, M.; Hayashi, T.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3353-3356.

2) Gui, J.; Chen, G.; Cao, P.; Liao, J. *Tetrahedron: Asymmetry* **2012**, 23, 554-563.