

キラルリン酸触媒を用いた光学活性テトラヒドロカルバゾール誘導体のエナンチオ収束的合成

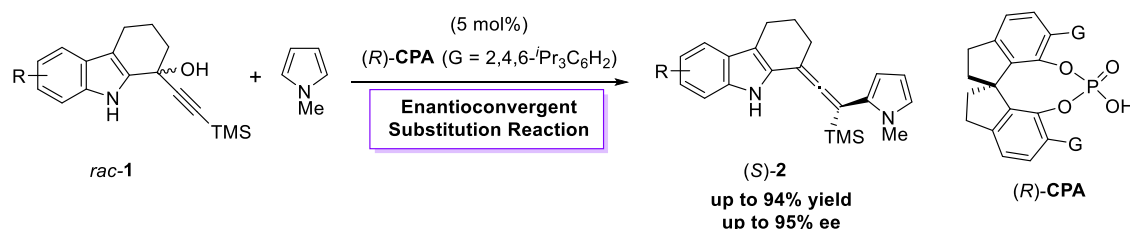
(東北大院理¹⁾ ○孔 令奇¹、梅宮 茂伸¹、寺田 眞浩¹

Chiral Brønsted Acid Catalyzed Enantioconvergent Synthesis of Chiral Tetrahydrocarbazoles with Allenylsilanes from Racemic Indolylmethanols (¹ *Graduate School of Science, Tohoku University*) ○LingQi Kong¹, Shigenobu Umemiya¹, Masahiro Terada¹

Chiral tetrahydrocarbazoles (THCs) are of an important class of heterocycles in numerous natural products and pharmaceuticals with various biological activities. Many of methodologies have been developed over the decades in terms of their high significance and fascinating structural features. We have reported an enantioconvergent propargylic substitution reaction involving a prochiral intermediate which was generated from a racemic propargylic alcohol through the activation of the hydroxy group as a leaving group using bis-phosphoric acid catalyst.¹⁾ Herein, we report an enantioconvergent substitution reaction of racemic indolylmethanols with *N*-methylpyrrole using chiral phosphoric acids. Racemic indolylmethanol **1** reacted with *N*-methylpyrrole in the presence of the SPINOL-derived chiral phosphoric acid to give chiral THC (*S*)-**2** with allenylsilanes in good yields with high enantioselectivities.

Keywords : *chiral phosphoric acid, enantioconvergent substitution reaction, chiral allene, tetrahydrocarbazole*

光学活性テトラヒドロカルバゾールは多くの天然物や医薬品に含まれる構造であることから、その効率的かつ立体選択的な合成法の開発は有機合成上重要な課題である。最近、我々はキラルリン酸触媒を用いた、アルキニル末端に硫黄官能基を導入したラセミ体のプロパルギルアルコールとチオールとのエナンチオ収束的求核置換反応の開発に成功した。¹⁾ この知見をもとに、キラルリン酸触媒存在下、ラセミ体のインドリルメタノール **1** に対し *N*-メチルピロールを作用させたところ、エナンチオ収束的求核置換反応が進行し、アレン部位を有する光学活性テトラヒドロカルバゾール **2** が高収率かつ高エナンチオ選択的に得られる事を見出した。本反応は広い基質一般性を有しており、インドール上に種々の置換基を有する基質が本反応に適用可能である。



1) J. Kikuchi, K. Takano, Y. Ota, S. Umemiya, M. Terada, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 11124.