

フロピラン骨格を有するキラルな単座ホスフィン配位子の合成と応用

(熊大院自然科学¹・熊大院先端科学²・九大先導研³) ○毛利 玲央¹・中島 涼菜¹・荒江 祥永²・井川 和宣³・友岡 克彦³・入江 亮²

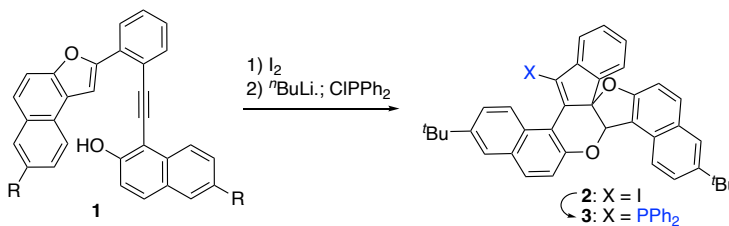
Synthesis and Applications of New Chiral Monodentate Phosphine Ligands Bearing a Furopyran Skeleton (¹GSST, Kumamoto University, ²FAST, Kumamoto University, ³IMCE, Kyushu University) ○Reona Mouri,¹ Suzuna Nakashima,¹ Sachie Arae² Kazunobu Igawa,³ Katsuhiko Tomooka,³ Ryo Irie²

Chiral monodentate phosphine molecules are very useful as chiral ligands and their development is an important issue. To this end, we have successfully synthesized chiral furopyran derivatives with a unique spirocyclic structure by intramolecular dearomatization [4+2] cycloaddition of alkyne-benzofuran systems.¹ On this basis, we carried out iodocyclization of the alkene-benzofuran **1**^{1c} to prepare the furopyran **2** with an iodo group followed by the treatment with ^tBuLi and PPh₂Cl, leading to the formation of a new phosphine **3** in a racemic form in good yield. Furthermore, both enantiomers (> 99% ee) of **3** was obtained by separation with chiral HPLC. Details of the results will be reported in this presentation.

Keywords : Chiral Ligand; Monodentate Phosphine; Spiro Ring System; Iodocyclization; Dearomatization

キラルな単座ホスフィン分子は不斉配位子として極めて有用であり、その開発は重要な課題である。これに対して、先に我々は、アルキン-ベンゾフラン系の脱芳香化を伴う分子内[4+2]環化付加反応を開発するとともに、特異なスピロ環骨格を有するキラルなフロピラン誘導体の合成に成功している¹⁾。そこで今回、フロピラン骨格にホスフィノ基を導入した新しいキラルな単座ホスフィン配位子の合成を目指した。

まず、アルキン-ベンゾフラン系 **1** とヨウ素の反応^{1c)}によって、ヨード基を有するフロピラン **2** をラセミ体として調製した。これに対して、*n*-ブチルリチウムを加えてヨウ素-リチウム交換反応を行い、続けてクロロジフェニルホスフィンを作用させることで、目的のホスフィン **3** を収率良く合成することに成功した。さらに、キラル HPLC を用いて **3** の両エナンチオマーを分割し、光学活性体(> 99% ee)として得ることに成功した。発表では単座ホスフィン配位子 **3** の合成の各段階における詳細な反応条件と遷移金属錯体の調製および応用について報告する。



1) (a) S. Beppu, S. Arae, M. Furusawa, K. Arita, H. Fujimoto, M. Sumimoto, T. Imahori, K. Igawa, K. Tomooka, R. Irie, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 6914. (b) S. Arae, M. Furusawa, S. Beppu, K. Igawa, K. Tomooka, R. Irie, *CHIMIA*, **2018**, 72, 892. (c) 古澤将樹, 井川和宣, 友岡克彦, 入江亮, 日本化学会第 94 春季年会, 1A3-01 (2014).