キラルリン酸-ホスフィン複合配位子を有する Au(I) 錯体触媒を用いたインドール縮環型七員環の不斉構築

(阪府大院理) ○谷口 直哉・植田 光洋・道上 健一・大橋 理人

Asymmetric synthesis of indole fused seven-membered ring compounds catalyzed by Au(I) complexes bearing a chiral phosphoric acid-phosphine hybrid ligand

(Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka Prefecture University)

ONaoya Taniguchi, Mitsuhiro Ueda, Kenichi Michigami, Masato Ohashi

The development of asymmetric synthesis of indole fused medium ring compounds, which constitute an important class of carbon frameworks found in natural products and pharmaceuticals, is an essential research topic in synthetic organic chemistry. Indoles are known to react with enynols in the presence of a cationic Au(I) catalyst to yield indole-fused seven-membered ring compounds. However, although the resultant ring-fused compounds possess a chiral carbon, its asymmetric synthesis has not been developed thus far.

We developed a novel chiral Au(I) complex bearing the hybrid phosphine ligand endowed with an acid-base bifunctional chiral phosphoric acid. This chiral Au(I) complex exhibited catalytic activity toward the indole-fused seven-membered ring construction with moderate enantioselectivity. We will also discuss the detailed investigation of the substrate scope and the plausible reaction mechanism.

Keywords: Asymmetric Synthesis; Gold Catalyst; Chiral Phosphoric Acid; Iodine; Indole derivative

インドール縮環中員環は医薬品や天然物に含まれる重要骨格であり、中員環上に不 斉炭素を有する場合には、その不斉構築法の開発は有機合成化学において重要な研究 課題である。例えば Au(I) 触媒存在下、エニノールとインドールとの反応からインド ール縮環シクロヘプタトリエンが得られることが報告されている ¹⁾。しかし、本反応 は不斉炭素を有する生成物を与えるものの、不斉反応への展開は成されていない。

今回我々は酸塩基二官能性触媒であるリン酸に着目し、ホスフィンと組み合わせたキラル多機能配位子を支持配位子とした新規キラル Au(I) 触媒を開発した。本触媒を用い、上記の反応に適用した結果、リン酸と Au(I) の二つの部位が協働的に作用し中程度のエナンチオ選択性が発現することを見出した。本発表では基質展開および反応機構に関する考察も併せて報告する。

1) Y. Lu, X. Du, X. Jia, Y. Liu, Adv. Synth. Catal. 2009, 351, 1517.