

キラル π -銅(II)触媒を用いたアリルナフチルエーテルの エナンチオ選択的 Claisen 転位反応の開発

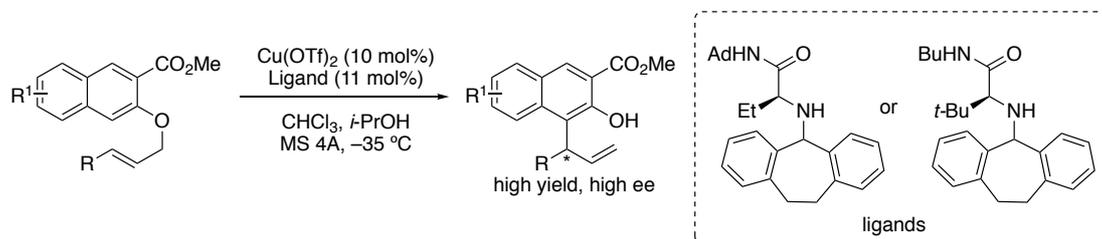
(名大院工) ○竹田 和生・Yao Lu・石原 一彰

Chiral π -Cu(II) Complex-catalyzed Enantioselective Claisen Rearrangements of Allyl Naphthyl Ethers (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Kazuki Takeda, Lu Yao, Kazuaki Ishihara

Central to synthesis of complex compounds are methodologies to construct C–C bond. One such well-known strategy is the Claisen rearrangement, which has been widely used in natural product synthesis since its discovery in 1912. We have already developed [1,3] rearrangement of allyl naphthyl ethers using the chiral π -Cu(II) complex catalyst. The π -cation interaction between the aromatic substituent of the ligand and the Cu(II) center was proved by X-ray diffraction analysis, and this π -cation interaction plays a crucial role for high enantioselectivity. Here we developed the enantioselective aromatic Claisen rearrangement of allyl naphthyl ethers catalyzed by chiral π -Cu(II) complex. In addition, changing the substituents of chiral ligand resulted in the opposite enantiomer of rearrangement product with the same absolute configuration of ligand.

Keywords : Chiral π -Cu(II) Complex; Claisen Rearrangement; Allyl Naphthyl Ethers; Enantioselective; Naphthol

複雑な化合物の合成には炭素-炭素結合反応の開発が必要不可欠である。その一つとして Claisen 転位反応を挙げることができる。この反応は 1912 年に見つかって以来、天然物合成に広く利用されている¹。また当研究室では、すでにキラル π -銅(II)触媒を用いたアリルナフチルエーテルのエナンチオ選択的[1,3]転位反応の開発に成功している²。X線結晶構造解析の結果から、配位子の芳香族部位と銅(II)中心との π -カチオン相互作用がエナンチオ選択性の発現に重要な役割を果たすことが明らかになった。今回、我々は配位子の構造および反応条件を最適化することで、アリルナフチルエーテルのエナンチオ選択的[3,3]転位反応において、目的生成物を良好な収率及びエナンチオ選択性で得ることに成功した。また、配位子の置換基を適切なものにする³ことで、配位子の絶対立体配置を変えることなく生成物の絶対立体配置を逆転させることに成功した。



- 1) Claisen, L. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 3157.
- 2) Yao, L.; Ishihara, K. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 2259.