

Lewis 酸複合型超原子化ヨウ素(III)を用いた酸化的 1,2-アリール転位による 1,4-ジカルボニル化合物の合成

(千葉大院理) ○西口 由菜・森山 克彦

Synthesis of 1,4-Dicarbonyl Compounds by oxidative 1,2-Aryl Rearrangement using Lewis Acid assisted Hypervalent Iodine(III) Compounds (*Graduate School of Science, Chiba University*) ○ Yuna Nishiguchi, Katsuhiko Moriyama

Hypervalent iodine compounds have been recognized as organic reagents in lieu of transition metals to achieve various unique transformation in organic synthesis. On the other hand, 1,4-Dicarbonyl compounds are important structures in natural products and biologically active products. In particular, the synthesis of unsymmetrical 1,4-dicarbonyl compounds is challenging in modern organic synthesis. We developed the synthesis of 1,4-dicarbonyl compounds via oxidative 1,2-aryl rearrangement of α -styryl esters using (diacetoxyiodo)benzene and magnesium perchlorate as collaborative reagents to obtain the γ -carbonyl esters in good yield. Furthermore, enantioselective version of this reaction was also succeeded using chiral hypervalent iodine compound to obtain the optical active product with high enantioselectivity.

Keywords : Hypervalent Iodine; Aryl Rearrangement; 1,4-Dicarbonyl Compound; Lewis Acid; Oxidation

超原子価ヨウ素(III)化合物は、遷移金属試薬の代用試薬として幅広く用いられており、また、超原子価ヨウ素特有の反応性を示し、ユニークな有機分子変換反応を可能にする。

一方、1,4-ジカルボニル化合物は、天然及び医薬品の重要な骨格であるだけでなく、置換フラン環を合成できるため、合成中間体としても有用である。特に、非対称 1,4-ジカルボニル化合物の合成は挑戦的な課題であり、これまでに、エノラート誘導体を用いた酸化的クロスカップリング反応等が報告されているが、反応を制御するために適切な官能基を導入する必要がある、基質にも限りがある。

今回、我々は、ジアセトキシオードベンゼン及び過塩素酸マグネシウムを協働反応剤として利用した α -スチリルエステル(**1**)の酸化的 1,2-アリール転位反応による 1,4-ジカルボニル化合物(**2**)の合成を達成した。さらに、光学活性超原子価ヨウ素化合物を用いることで、本反応の不斉反応へと展開した。

