

キラル π -銅(II)触媒を用いる *in situ*で調製される *N*-アレノイルピラゾールのタンデム型エナンチオ選択的[3+2]及び[4+2]環化付加反応

(名大院工) ○郭 威威・堀 将寛・小倉 義浩・西村 和揮・石原 一彰

Tandem Enantioselective [3+2] and [4+2] Cycloaddition Reactions of *In Situ*-generated *N*-Allenoylpyrazoles Induced by Chiral π -Cu(II) Catalyst (*School of Engineering, Nagoya University*) ○Weiwei Guo, Masahiro Hori, Yoshihiro Ogura, Kazuki Nishimura, Kazuaki Ishihara

Allenes are important building blocks, and derivatation of products *via* their cycloadditions could be a powerful strategy for constructing carbocyclic and heterocyclic rings. The synthesis of allenes and developing their enantioselective cycloaddition reactions, however, still present challenge. Here, we report chiral π -copper(II) complex-catalyzed isomerization of *N*-(but-3-ynoyl)-3,5-dimethyl-1*H*-pyrazoles to *in situ* generate *N*-allenoylpyrazoles and successive enantioselective [3+2] and [4+2] cycloaddition reactions. The asymmetric environment created by intramolecular π -Cu(II) interaction gives the corresponding adducts in high yields with excellent enantioselectivity. To the best of our knowledge, it is the first successful method for Lewis acid-catalyzed one-pot enantioselective cycloaddition of allenoylpyrazoles.

Keywords: Isomerization; *N*-Allenoylpyrazole; Cycloaddition; Chiral π -Copper(II) Complex; Enantioselectivity

アレンは重要なビルディングブロックであり、その環化付加体の誘導はカルボン酸やヘテロ環構築の有力な方法となる。しかし、アレンの合成とそのエナンチオ選択的環化反応は未だ開発途上にある。今回、我々はキラル π -銅(II)錯体を触媒に用いる *N*-(3-ブチノイル)-3,5-ジメチル-1*H*-ピラゾールの異性化反応による *N*-アレノイルピラゾールの *in situ* 生成と、それに続くエナンチオ選択的[3+2]及び[4+2]環化付加反応を報告する。 π -銅(II)相互作用によって構築される不斉環境は相当する生成物を高収率、高エナンチオ選択的に与えた。我々が知る限り、この成果はアレノイルピラゾールの Lewis 酸触媒ワンポットエナンチオ選択的環化付加反応の最初の成功例である。

