

遷移金属触媒を用いた[6.6]スピロケタールの立体選択的合成法の開発

(富山大院理工¹⁾ 宮澤 真宏¹・○菅野 宗棋¹・横山初¹

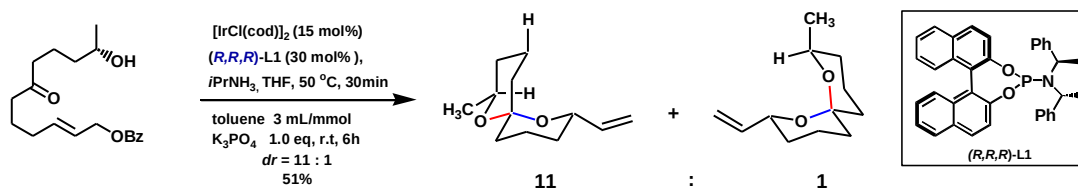
Stereoselective synthesis of [6.6] spiroacetal by transition metal catalyst. (¹Graduate School of Science and Engineering, Toyama University) Masahiro MIYAZAWA,¹ ○ Shugi KANNO,¹ Hajime YOKOYAMA,¹

In generally, spiroketal in natural product have multiple chiral centers, it is important to develop of stereoselective synthetic method for construction of spiroketal. In particular, there is still no general method to non-anomeric [6.6]spiroketals as a single contribution from the anomeric effect. We already found that non-anomeric spiroketals were obtained by the asymmetric intermolecular allylic etherification using $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ and phosphoramidite ligand 1. In connection with the iridium -catalyzed spirocyclization, we applied the method to synthesis of non-anomeric [6.6]spiroketal in a highly diastereoselectivity manner.

In order to investigate the diastereotopic reactivity of this reaction, the spirocyclization carried out using $[\text{IrCl}(\text{cod})]$ and (S,S,S)-phosphoramidite ligand to diastereoselectivity data. obtain an accurate diastereoselectivity data.

Keywords : spiroacetal, Ir catalyst, stereoselective, Non-anomeric, Transition metal catalyst

スピロケタール環をもつ天然化合物は一般に複数の不斉点を持ち、スピロケタール環の中心炭素や置換基の立体化学制御法の開発は極めて重要な課題である。特にアノマー効果の寄与が単一しかないノンアノマー型[6.6]スピロケタールを単一のジアステレオマーとして高立体選択的に合成することは困難を極め、報告例は乏しい。当研究室では Hartwig らが報告した $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2/\text{L1}$ による分子間不斉アリル位エーテル化反応¹⁾を分子内反応に適用してスピロケタール構築を行ったところノンアノマー型スピロケタールが高エナンチオ選択的に得られることを見出した。そこで、環化前駆体を光学活性体として合成することによりノンアノマー型スピロケタールのみを高立体選択的に合成できるのではないかと考え、 $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2/(\text{R,R,R})\text{-L1}$ によるスピロ環化を検討したところ選択的にノンアノマー型[6.6]スピロケタールを得ることに成功した。



また、この反応のジアステレオトピックな反応性を調べるため、 $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2/(\text{S,S,S})\text{-L1}$ によるスピロ環化反応を行いジアステレオ比と収率のデータを得た。現在は収率向上に向けた更なる検討と反応速度の測定等を行っている。

1) Ueno, S.; Hartwig, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1928.