

令和 元年 9 月 27 日	発表者 中山 寛太
【Journal】 <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2019 , <i>141</i> , 3288-3297.	
【Title】 Catalytic Enantioselective Hetero-[6+4] and -[6+2] Cycloadditions for the Construction of Condensed Polycyclic Pyrroles, Imidazoles, and Pyrazoles	
【Affiliation & Authors】 Giulio Bertuzzi, Mathias Kirk Thøgersen, Maxime Giardinetti, Andreu Vidal-Albalat, Adam Simon, K. N. Houk,* Karl Anker Jørgensen* Department of Chemistry, Aarhus University.	
【Abstract】 ピロール、イミダゾールおよびピラゾールの官能化は、アシル化、Vilsmeier-Haack ホルミル化などの古典的求電子芳香族置換反応が知られている。近年では、有機触媒を用いた分子間エナント選択的[6 + 4]、[8 + 2]および[10 + 4]環化付加などの官能化反応が開発されている。しかし、窒素原子から求核攻撃するヘテロ[6 + 4]およびヘテロ[6 + 2]環化付加反応はほとんど報告例がない。そこで筆者らは、アミノアザおよびジアザフルベンを介したヘテロ[6 + 4]および[6 + 2]環化付加の開発を検討した。まず、ホルミル基を導入したピロールは、ピロリジン触媒と反応してアミノフルベンを形成した後、電子不足のジエンおよびオレフィンを反応させた。その結果、高収率および優れたエナント選択性 (99% ee)でヘテロ[6 + 4]環化付加反応が進行した。イミダゾール、ピラゾールもピロールと同様に、ピロリジン触媒と反応してアミノフルベンを形成後、ヘテロ[6 + 2]環化付加反応が進行した。本反応機構解明のため、NMR 解析を検討した結果、反応中間体として絶対配置が異なる 2 つのアミノフルベン中間体の形成が示唆された。本研究により、ヘテロ[6 + 4]および[6 + 2]環化付加反応の開発およびその反応機構が解明されたことから、本反応を用いた医薬品開発および天然物合成への貢献が期待される。	