

令和3年6月28日	発表者 横田 歩飛
【Organic Letters】 <i>Org. Lett.</i> 2020 , <i>22</i> , 8132-8138	
【 Title 】 Atypical dearomative spirocyclization of β -naphthyls with diazoacetamides using a silver catalyst	
【Affiliation & Authors】 Research and Development, Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Chiba University. Haruka Homma, Shingo Harada, Tsubasa Ito, Ayaka Kanda and Tetsuhiro Nemoto	
<p>【Abstract】</p> <p>脱芳香族化反応は、容易に入手可能な平面芳香族化合物を、3次元構造に直接変換できるため強力な戦略となる。特に、β-ナフトールの脱芳香族化は、エナンチオ選択的なベンゾ縮合スピロ環への展開を可能にするため注目されている。しかし、現在までに開発されたβ-ナフトールの脱芳香族スピロ環化反応のほとんどは、1位に限定されている。また、先行研究では、α-ジアゾアセトアミド官能基を有する芳香族化合物が銀触媒を用いることで、化学選択的に脱芳香族スピロ環化を生成した。これは銀カルベノイドがカルボカチオンのような特性を持つためであることが分かった。</p> <p>そこで本研究では、β-ナフトール6位の脱芳香族スピロ環化の開発を検討した。はじめに、6位にα-ジアゾアセトアミドを有するβ-ナフトール1に対する脱芳香族スピロ環化の反応条件を検討したところ、ロジウムダイマー錯体や銅触媒ではアレーンシクロプロパン化した副生成物5および Büchner 環拡大を起こした副生成物6が得られた。一方で、AgTf_2では脱芳香族スピロ環化した所望の化合物4が選択的に得られた。量子化学計算プログラム Gaussian16 による計算の結果、脱芳香族スピロ環化の方が熱力学的に有利であるため、化学選択的に脱芳香族スピロ環化を行うことが分かった。次に、β-ナフトール2位の水酸基を酸化するためにインドールを使用した後、DDQ 酸化を行ったところ、タンデム脱芳香族スピロ環化が進行し化合物9aが高収率で得られた。また化合物9aは、インドールとスピロ環との立体障害により軸不斉が生じるためアトロブ異性体が存在することが分かった。インドールのNHを脱プロトン化しやすい独特な構造は化学センサーとして期待されたことから、テトラブチルアンモニウム塩を用いて、ハロゲン化物イオンの検出を検討した。その結果、フッ化テトラブチルアンモニウムの添加時のみ、UV/vis スペクトルにおいて 320-564 nm に大きなシフトが観察され、F^-イオンを検出することが出来た。これは、F^-イオンがインドール1位のNHと水素結合を形成するとプロトンが移動し、共役により再芳香族化したためと考えられた。</p> <p>本研究により開発された銀触媒を使用したβ-ナフトール6位の脱芳香族スピロ環化は、今後の天然物や医薬品合成において有用な手段となり得る。また、F^-イオンの選択的な染色検出は、飲料水中のフッ化物の特定を目的とした水質調査などに用いることが出来るため、新たな測色センサーとして期待される。</p>	