

## キラル超原子価ヨウ素を用いたエナンチオ選択的テトラヒドロフラン環形成

(兵庫県大院理) ○板床 拓海、露口 結子、中西 泰己、三宅 由寛、下垣 実央  
 Enantioselective formation of tetrahydrofuran skeletons through  $\alpha$ -oxidation of ketones with chiral hypervalent iodine(III). (*Graduate School of Science, University of Hyogo*) ○Takumi Itadoko, Yuko Tsuyuguchi, Taiki Nakanishi, Yoshihiro Miyake, Mio Shimogaki

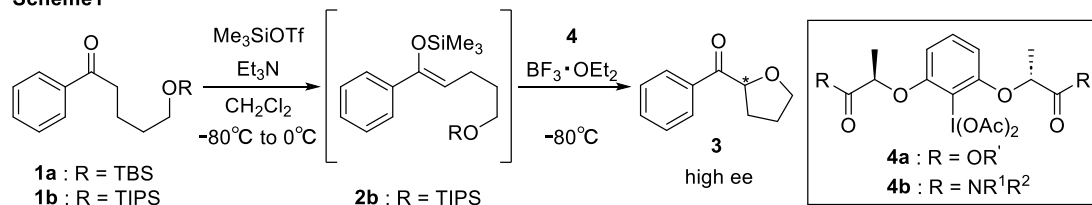
Hypervalent iodine compounds are widely used in organic synthesis as environmentally friendly oxidants. We have previously achieved the oxidative lactonization and arylation of alkenes using a lactate-based chiral hypervalent iodine(III), where the silyloxy group of the substrate was found to promote the oxidative cyclization and enhance the enantioselectivity. Herein, we report the  $\alpha$ -oxidation of ketones using the silyloxy groups as nucleophilic centers providing tetrahydrofuran skeleton. Reaction of ketones having triisopropylsilyl group with lactamide-based chiral hypervalent iodine(III) via enol silyl ether proceeds smoothly to give the desired product in high yield with high enantioselectivity.

**Keywords :** hypervalent iodine; oxidative cyclization; asymmetric synthesis

超原子価ヨウ素試薬は、穏和な条件下で酸化反応を進行させる反応剤として、広く用いられている。当研究室では、乳酸を不斉源とするキラル超原子価ヨウ素試薬を開発し、アルケンの不斉酸化反応を行っている。その中で、基質に組み込んだシリルオキシ基が有効な求核種となり、収率や位置および立体選択性を向上させることを明らかにしている<sup>1,2)</sup>。本研究ではこの反応性を利用し、分子内環化を経由した立体選択的なテトラヒドロフラン環形成を試みた。

側鎖のヒドロキシ基を *tert*-ブチルジメチルシリル(TBS)基で保護した **1a** をモデル基質に用い、反応を行った。**1a** をジクロロメタン中、乳酸側鎖末端がエステル構造であるキラル超原子価ヨウ素試薬 **4a** と反応させたところ目的生成物 **3** は得られたが、収率、エナンチオ選択性共に低い結果となった。そこで種々の反応条件を検討した結果、トリイソプロピルシリル(TIPS)基を導入した基質 **1b** から系中でエノールシリルエーテル **2b** を発生させ、その後、末端がアミド構造であるキラル超原子価ヨウ素 **4b** を用いた反応において、高収率かつ高エナンチオ選択性で目的物 **3** が得られた (Scheme 1)。

Scheme 1



1) Fujita, M.; Mori, K.; Shimogaki, M.; Sugimura, T. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1294–1297.

2) Shimogaki, M.; Fujita, M.; Sugimura, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15797–15801.