

ヒドリド転位型 C(sp³)-H 結合官能基化を利用した第四級不斉中心含有テトラリン/スピロオキシインドールハイブリッド構造の高ジアステレオ選択的合成

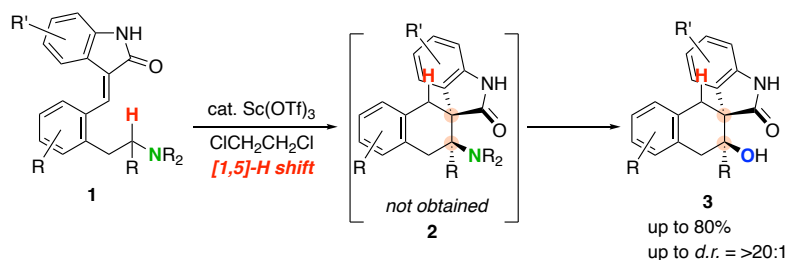
(東農工大院工) ○酒井 暖・森 啓二

Highly diastereoselective synthesis of tetralin-fused spirooxindoles having contiguous quaternary stereocenters via Lewis acid-catalyzed C(sp³)-H bond functionalization
(Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology) ○Dan Sakai, Keiji Mori

Herein we want to report the highly stereoselective synthesis of tetralin-fused spirooxindoles having contiguous quaternary stereocenters. When benzyldene oxindoles having adjacent to nitrogen atom were treated with 10 mol% of Sc(OTf)₃ in refluxing ClCH₂CH₂Cl, key [1,5]-hydride shift/cyclization process proceeded smoothly to afford tetralin-fused spirooxindoles having contiguous quaternary stereocenters in good chemical yields with excellent diastereoselectivities. Interestingly, replacement of nitrogen atom to oxygen atom occurred in this reaction, which indicates the present transformation realized a pseudo oxygen atom induced hydride shift/cyclization process.

Keywords: C(sp³)-H bond functionalization, Spirooxindoles, Diastereoselective Synthesis

我々の研究室では、分子内のヒドリド転位を介する C-H 結合官能基化法(分子内 redox 反応)を駆使する骨格構築法の開発を推進している。特に近年では、生物活性物質中に散見される構造を併せ持つハイブリッド構造に興味を抱いて研究を進めており、これまでに合成例の少ないテトラリン含有スピロオキシインドールの簡便合成法の開発に成功している¹⁾。本手法は当該化合物群の高ジアステレオ選択的合成を可能とする有力な合成法ではあったが、連続第四級不斉中心含有構造の構築には至っていなかった。今回、窒素原子の隣接位にアルキル基を持つ基質 **1** を用いることで、標的構造を持つ化合物 **3** の高ジアステレオ選択的合成に成功した。本反応は、反応の前後で窒素原子が酸素原子に置き換わっているため、形式的なヒドロキシ基によるヒドリド転位が進行しているとみなすことができる興味深い反応である²⁾。講演では、この現象に関する考察についても述べる。



1) Machida, M.; Mori, K. *Chem. Lett.* **2018**, 47, 868.

2) Sakai, D.; Machida, M.; Mori, K. *Tetrahedron Lett.* **2021**, 83, 153408.