

## ホルムアルデヒドを用いたアレン-イン類のロジウム触媒環化ヒドロホルミル化反応

(奈良先端大物質) ○荒木勇希・工藤真莉・河合 壯・森本 積

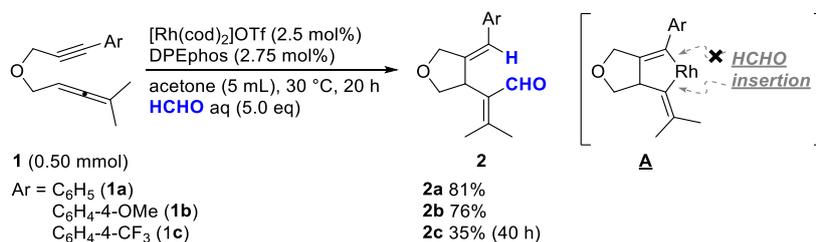
Rhodium-Catalyzed Cyclohydroformylation Reactions of Allene-yne with Formaldehyde  
(Division of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology) ○Yuki Araki, Mari Kudo, Tsuyoshi Kawai, Tsumoru Morimoto

We describe the rhodium(I)-catalyzed cyclohydroformylation reactions of 1,6-allene-yne with formaldehyde. The catalytic reactions worked only when a cationic rhodium(I) complex was used, yielding aldehydes of a complex structure. Rhodacyclopentene intermediate seems to be formed from the oxidative cyclization of a 1,6-allene-yne with a cationic rhodium(I) complex. Formaldehyde is selectively inserted into the Rh-C<sub>sp2</sub> bond formed between the rhodium center and the sp-carbon of the allene during the formation of this intermediate, ultimately yielding the aldehyde in a single step.

*Keywords* : Rhodium; Cyclohydroformylation; Allene-yne; Formaldehyde

従来の合成ガス(CO+H<sub>2</sub>)を用いるヒドロホルミル化反応では、環化反応を誘導することは不可能であった。最近我々は、ホルムアルデヒドを用いて1,6-エンイン類<sup>1)</sup>やアレン-イン類<sup>2)</sup>の環化ヒドロホルミル化に成功した。本研究では、その拡張を目指して多様なアレン-イン類の反応を検討し、反応性、生成物選択性を調査した。

アレン-イン **1a** をホルムアルデヒドと、触媒量の[Rh(cod)<sub>2</sub>]OTfおよびDPEphos存在下アセトン中30°C、18時間反応させたところ、**1a** は全て消費され、生成物 **2a** が単離収率81%で得られた。**1a** がRh触媒へ酸化的環化し生じるロダサイクル中間体 **A** 中の2種類のRh-C<sub>sp2</sub>結合のうち、アレン中心炭素由来のRh-C<sub>sp2</sub>結合に選択的にホルムアルデヒドが挿入され、環化ヒドロホルミル化物 **2a** が得られる。アルキン末端の芳香環(Ar)へ電子的効果の異なるOMe基、CF<sub>3</sub>基は、反応性に影響したものの、生成物の選択性には影響しなかった(**2b**および**2c**)。さらに、本反応の生成物選択性に対してアレン末端置換基が与える立体的影響を検討している。



- 1) Erin Hayashi, Naoto Akiyama, Kiyomi Kakiuchi, Tsuyoshi Kawai, Tsumoru Morimoto, *Chem. Asian J.* **2023** *18*, e202201241.
- 2) 工藤真莉, 林映杉, 河合壯, 森本積, 日本化学会第104春季年会, E1112-1vn-05.