

Brønsted 酸触媒を用いるアネトール類の光駆動型(4+2)環化付加反応の開発と不斉反応への応用

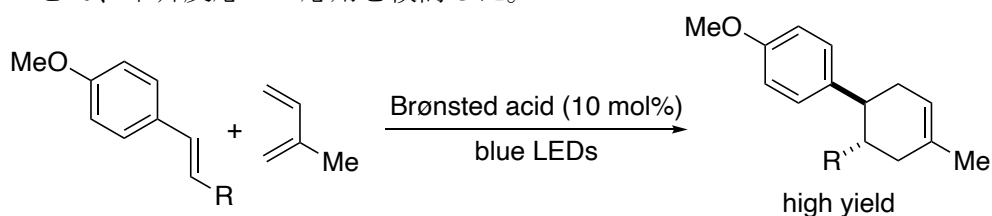
(名大院工) ○嶋崎 翔太・大村 修平・石原 一彰

Development of Photo-promoted (4+2) Cycloaddition of Anetholes Catalyzed by Brønsted Acid and Application to the Asymmetric Reaction (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Shota Shimazaki, Shuhei Ohmura, Kazuaki Ishihara

Diels–Alder reaction is one of the most efficient methods for constructing the cyclohexene skeleton found in many pharmaceuticals and agrochemicals. Usually, a combination of an electron-rich diene and an electron-deficient dienophile is used to facilitate the reaction. On the other hand, radical cation (4+2) cycloadditions, where the one-electron oxidation of a substrate promotes the reaction, have attracted much attention as a method to couple an electron-rich diene with an electron-rich dienophile.¹ Recently, we reported on the asymmetric radical cation (4+2) cycloaddition of anetholes using a chiral iron(III) photoredox catalyst as a one-electron oxidant.² Here, we found that the corresponding (4+2) cycloadducts could be obtained from anetholes and isoprene by using a combination of photoirradiation and Brønsted acid catalysts even in the absence of one-electron oxidants. We also demonstrated that chiral Brønsted acid catalysts induce the enantioselective reaction.

Keywords: Photoreaction; (4+2) Cycloaddition; Brønsted Acid Catalyst; Asymmetric Catalysis; Anethole

Diels–Alder 反応は、多くの医薬品に含まれるシクロヘキセン骨格を構築するための最も効率的な手法の1つである。通常、電子豊富なジエンと電子不足な親ジエンを組み合わせることで反応が円滑に進行する。近年では、電子豊富な基質同士を反応させるための手法として、基質の一電子酸化を鍵とするラジカルカチオン(4+2)環化付加反応が注目されている¹⁾。最近、当研究室では、キラル鉄(III)光レドックス触媒を一電子酸化剤として用いるアネトール類の不斉ラジカルカチオン(4+2)環化付加反応を報告した²⁾。今回、我々は光照射と Brønsted 酸触媒を組み合わせることで、一電子酸化剤の非存在下においてもアネトール類とイソプレンから対応する(4+2)環化付加体を得られることを見出した。さらに、キラル Brønsted 酸触媒を用いることで、不斉反応への応用を検討した。



1) T. Horibe, K. Ishihara, *Chem. Lett.* **2020**, 49, 107.

2) S. Ohmura, K. Katagiri, H. Kato, T. Horibe, S. Miyakawa, J. Hasegawa, K. Ishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 15054.