

アルケニルボロン酸のロジウム触媒不斉付加反応を鍵反応として用いるマジンドリン類の合成研究

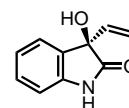
(新潟大院自然¹・新潟大工²) ○齊藤 空也¹・室山 圭人¹・星 隆²・鈴木 敏夫²

Rhodium-Catalyzed Asymmetric Addition of Alkenylboronic Acids: Concise Approach to the Core Structure of Madindolines A and B (¹*Graduate School of science and Technology,* ²*Faculty of Engineering, Niigata University*) ○Kuuya Saitou,¹ Muroyama Keito,¹ Hoshi Takashi,² Suzuki Toshio²

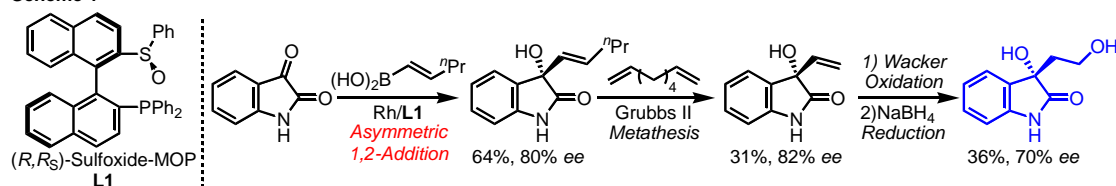
Optically active 3-vinyl-3-hydroxy-oxindole was obtained via rhodium-catalyzed asymmetric 1,2-addition of *trans*-1-penten-1-ylboronic acid to Isatin using (*R,R*)-Sulfoxide-MOP **L1** as chiral ligand followed by cross-metathesis with 1,7-octadiene. The product could be converted into the β -hydroxyethyl derivative, the key synthetic intermediate for madindolines A and B, by one-pot operation of regioselective Wacker oxidation of the vinyl substituent followed by NaBH₄ reduction of the resulting aldehyde. In addition, in order to synthesize the *n*-butyl-substituted cyclopentene-1,3-dione moiety in Madindolines, we examined tandem rhodium-catalyzed 1,4-addition of non-substituted prochiral 4-cyclopentene-1,3-dione with *trans*-1-penten-1-ylboronic acid/olefin isomerization of the addition product as a model reaction.

Keywords : Madindoline, Oxindole, Rhodium-Catalyzed Asymmetric Addition Reaction, Isatin, Alkenylboronic Acid

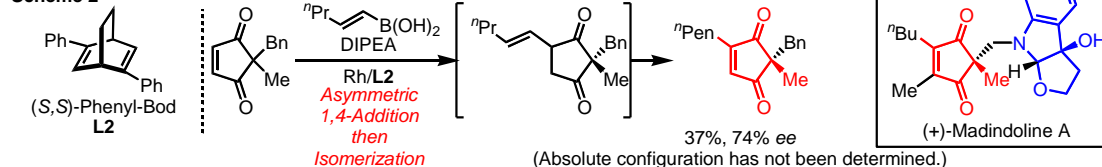
光学活性 3-ビニル-3-ヒドロキシ-2-オキシインドールは、マジンドリンなどの重要な合成中間体である¹。本研究では、**L1** が配位した光学活性ロジウム触媒を用いるイサチンへのアルケニルボロン酸の不斉 1,2-付加反応と、続くアルケニル基のクロスメタセシスによりビニル置換オキシインドールを高不斉選択的に得た。ビニル基は、ワッカー酸化と NaBH₄ 還元の一ポット合成により β -ヒドロキシエチル基へと変換できた (Scheme 1)。また、マジンドリンのアルキル置換シクロペンテンジオン部の合成を目的に、モデル実験としてヒューニッヒ塩基存在下で光学活性ロジウム触媒を用いてシクロペンテンジオンとペンテニルボロン酸とを反応させたところ、期待通り不斉 1,4-付加反応と異性化が連続的に進行しペンテニル置換シクロペンテンジオンを得た (Scheme 2)。



Scheme 1



Scheme 2



1) Itoh, T.; Ishikawa, H.; Hayashi, Y. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3854.