

### 1-3. アルキン類とホルムアルデヒドとの反応

#### 1-3-1. 環化ヒドロカルボニル化反応

ホルマリンを用いた水中移動カルボニル化反応条件下で、アルキン類を反応させると、 $\alpha, \beta$ -ブテノイド誘導体を高収率で得ることができます(図6)。アルキン1分子に対し2分子分のホルムアルデヒドカルボニル基が導入された“**ダブルカルボニル化反応**”と言えます。ブテノイドは、分子内にカルボニル基 C=O、炭素二重結合 C=C と官能性部分を複数有しており、この後の合成変換により様々な環状化合物へ誘導できる**重要な合成中間体**です。これを、シンプルなアルキンとホルマリンから単段階で合成できる優れた反応と言えます。

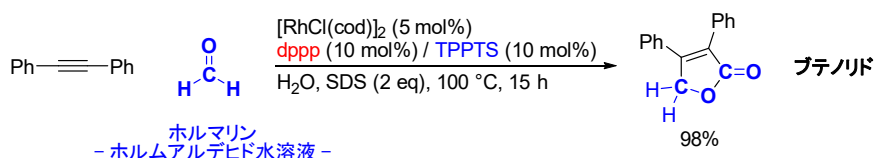


図6.

Chem. Commun., 2005, 3295–3297.

#### 1-3-2. アリールボロン酸とのカルボニル化カップリング

ロジウム錯体を触媒とした CO 導入反応(カルボニル化反応)の中には、窒素化合物やリン化合物といった強く配位する配位子を持たないロジウム触媒反応も多く開発されています。これら配位子があると逆に反応が進行しません。このような場合、触媒系として、**リン配位子を持つロジウム錯体と持たないロジウム錯体を同時に用いる**ことにより、これらをそれぞれ脱カルボニル化、カルボニル化に機能させることにより、目的の CO 導入反応を達成できます。**本戦略は、それぞれの過程を異なるロジウム種に担わせた、初めての移動カルボニル化反応になります。**

例えば、アルキン、2-アリールボロン酸、パラホルムアルデヒド(ホルムアルデヒドの重合体)との反応において、ホスフィン配位ロジウム種とホスフィンフリーロジウム種が共存する触媒系を適用すると、ホルムアルデヒドが CO 源として働いた共環化カルボニル化反応が進行し、インデノン誘導体が高収率で得られます(図7)。元々この反応は、ホスフィン配位子を持たないロジウムオレフィン錯体を触媒とした反応として開発されており、この反応において触媒系を精巧に設計することにより、ホルムアルデヒド代替移動カルボニル化を実施できました。

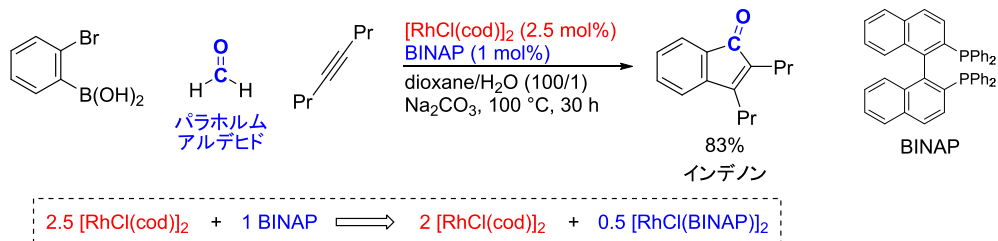


図7.

これと類似の $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ 、BIPHEP ( $\text{Rh}_2/\text{BIPHEP} = 5/1$ )から成る触媒系を用いることにより、アルキンとアリールボロン酸とのアリールカルボニル化反応も実施できます(図8)。

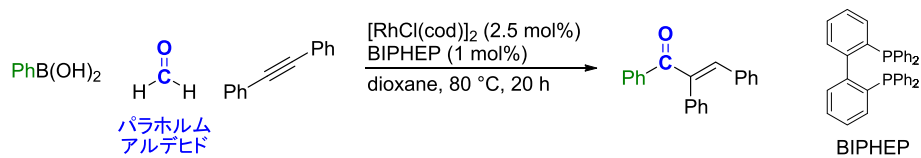


図8.

*Org. Lett.*, **2009**, *11*, 1777–1780.  
*Synlett*, **2014**, *25*, 1155–1159.