

α -イミノエステルの位置選択的極性転換アルキル化反応の開発

(千葉大院工) ○久木田 茉優・吉田 泰志・三野 孝・坂本 昌巳

Regioselective umpolung alkylation reactions of α -iminoesters (Graduate School of Engineering, Chiba University) ○Mayu Kukita, Yasushi Yoshida, Takashi Mino, Masami Sakamoto

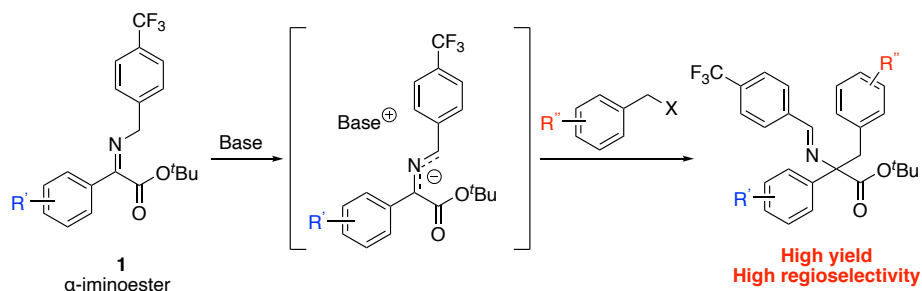
The umpolung reaction have been researched due to their great potential applications for the effective molecular transformations. Recently, we have developed the umpolung alkylation of α -iminoesters with benzyl iodide, however the successful examples were limited because of the product's instabilities. In this presentation, we would like to discuss about the umpolung alkylation reaction of α -iminoesters with higher generality by the stabilization of the products.

When the umpolung alkylation reaction of α -iminoesters **1** with 2 equivalent of benzyl iodide derivatives were carried out in 0.05 M of acetonitrile, the desired alkylation products were obtained in excellent regioselectivities with up to 89% yields. The substrate scope revealed that the present protocol could be applied to the various series of substrates and reactants.

Keywords : Umpolung reaction; Chiral amine; α -Iminoesters; Alkylation; Regioselective reaction

極性転換とは、官能基が本来有する反応性を反転させることであり、シントンの組み合わせを拡大できるため効率的分子変換を可能にする魅力的な合成戦略である。当研究室では近年、 α -イミノカルボニル化合物を基質とする極性転換反応に関する研究を行っており、これまでに種々のアミノ酸誘導体の触媒的不斉合成を達成している¹⁾一方で、同反応に用いることができる求電子剤は Michael 受容体に限られていた。最近我々は、求電子剤としてハロアルカンを用いる α -イミノエステルの極性転換アルキル化反応を開発しているものの、適用可能な基質は限られていた。そこで本研究では、生成物を安定化し反応や精製中における分解を抑制することで、同反応の基質適用範囲の拡大を試みた。

極性転換アルキル化反応を 0.05 M のアセトニトリル中、*tert*-ブチルエステル **1** に対し 2 当量のような化ベンジルを作用させると、目的とするアルキル化反応が位置選択的に進行し、生成物を最高 89% の収率で得た。さらに基質適用範囲を調査したところ、幅広い基質において高収率かつ高位置選択的に生成物を得ることに成功した。



1) Y. Yoshida *et al.* *J. Org. Chem.*, **2019**, 84, 7362.