

水を溶媒とするイミン誘導体への不斉アミドアリル化反応の開発

(静岡大工) 仙石 哲也・○和田 光生・安瀬 航・依田 秀実

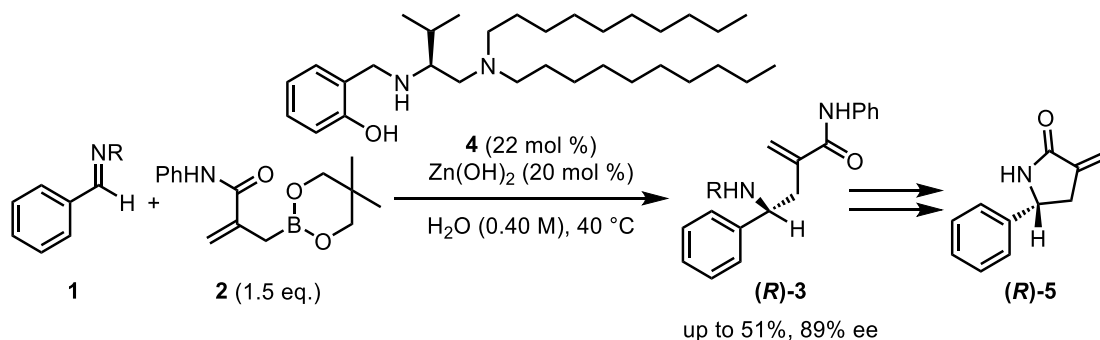
Development of Catalytic Enantioselective Amide Allylation of Imine Derivatives in Water
(Faculty of Engineering Shizuoka University) Tetsuya Sengoku, ○Mitsuo Wada, Wataru Anze, Hidemi Yoda

We recently reported catalytic enantioselective amide allylation of acetophenones with β -amido allylboronate in water. In this work, we investigated the relevant reaction of imine derivatives. Under the optimal conditions established in our previous work, the reaction of β -amido allylboronate with *N*-Boc imine prepared from benzaldehyde gave the desired allylated amine in 27% yield with 86% ee. The product yield was significantly increased by carrying out the reaction in the presence of 20 mol % $\text{Zn}(\text{OH})_2$ and 22 mol % of chiral aminophenol at 40 °C. The absolute configuration of the product was determined to be *R* by derivatization into known lactam.

Keywords : Imine Derivative; β -amido AllylBoronate; Catalytic Enantioselective Reaction; Chiral Aminophenol

ごく最近、我々は β -アミドアリルボロン酸エステル **2** を用いた水を溶媒とする芳香族ケトン類への不斉アリル化反応を報告している¹⁾。この反応では、触媒量のキラルアミノフェノール **4** および水酸化亜鉛共存下、高い収率 (99%) およびエナンチオ選択性 (98% ee) にてアリル付加体が得られた。本研究では、この手法のイミン誘導体への適用を検討した。

先行研究における最適条件下、窒素原子上が *tert*-ブトキシカルボニル (Boc) 基で保護されたアルジミン誘導体 **1** への **2** のアリル付加を試みたところ、低収率ながらも目的物が得られた (27%, 86% ee)。そこで、触媒量を 20 mol % としたところ、40 °C 条件下にて収率が大きく向上した (51%, 89% ee)。得られた **3** は塩基条件下における環化の後、Boc 基の脱保護を行うことで絶対立体配置が既知の **5**²⁾ へと誘導可能であり、その絶対立体配置は *R* であることが明らかとなった。



1) Sengoku, T.; Maegawa, R.; Imamura, H.; Wada, M.; Yoda, H. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, 362, 2397.

2) Ryu, I.; Fukuyama, T.; Tojino, M.; Uenoyama, Y.; Yonamine, Y.; Terasoma, N.; Matsubara H. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 3780.