

キラル相間移動触媒を用いた α -アミノチオエステルの不斉合成

(千葉大院工) ○粕谷玲奈・吉田泰志・三野 孝・坂本昌巳

Asymmetric synthesis of α -Aminothioesters using chiral phase-transfer catalyst

(Graduate School of Engineering, Chiba University) ○Reina Kasuya, Yasushi Yoshida, Takashi Mino, Masami Sakamoto

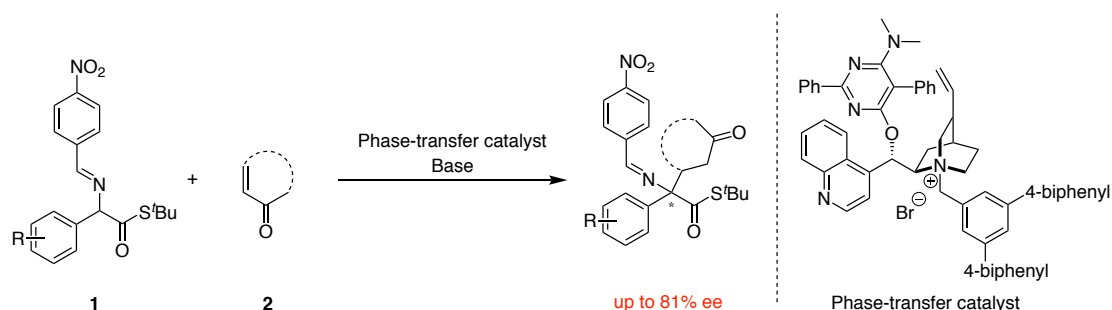
Despite the usefulness of α -chiral tetrasubstituted- α -aminothioesters as synthetic precursor of valuable amines, their catalytic asymmetric syntheses were rare and more general preparation protocols were needed.¹⁾ Previously, we have developed the catalytic asymmetric synthesis of α -chiral tetrasubstituted- α -aminoesters through the chiral phase-transfer catalysis. In this presentation, we will discuss about the asymmetric synthesis of α -aminothioesters by Michael reaction of aldimino thioesters.

When the Michael reaction of aldimino thioesters **1** was conducted in the presence of chiral phase-transfer catalyst and base in *m*-xylene, the desired α -aminoesters were isolated in good yields with good enantioselectivities. Reaction condition optimization revealed that the reaction in non-polar solvent and with strong base improved the enantioselectivities of products (up to 81% ee).

Keywords : Asymmetric synthesis; Tetrasubstituted carbon ; Thioester; Organocatalyst; Chiral amine

α 位にキラル四置換炭素を有する α -アミノチオエステルはアミン群の有用な合成前駆体であるものの、その触媒的不斉合成に関する報告例は少なく¹⁾、さらに適用可能な基質は限られていた。我々は近年、 α 位にキラル四置換炭素を有するアミノエステルの触媒的不斉合成法を開発している²⁾。本研究ではその手法を応用し、アルジミノチオエステルを基質とした触媒的分子変換を行うことで、従来の手法では困難であった α -アミノチオエステルの不斉合成を目指した。

アルジミノチオエステル **1** に対し *m*-キシレン溶媒中、キラル相間移動触媒 2 mol% および塩基 50 mol% 存在下、エノン **2** とマイケル付加反応させたところ目的とする α -アミノチオエステルを良好な収率および ee で得ることができた。反応条件を検討した結果、無極性溶媒中において強塩基を用いると生成物の立体選択性は向上することがわかった。(最高 81% ee)



1) 例えば C. Palomo *et al.* *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 12758.

2) Y. Yoshida *et al.* *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 12749; Y. Yoshida *et al.* *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 7362.