## ビナフチル基を有するホスフィン酸エステルのキラリティー転写 を伴う炭素求核剤による置換反応

(岐阜大工)○山下 勝史・小野 俊也・村井 利昭

Substitution reaction of phosphinic acid esters having a binaphthyl group with carbon nucleophiles via chirality transfer (*Faculty of Engineering, Gifu University*) OYAMASHITA, Masashi; ONO, Shunya; MURAI, Toshiaki

Compounds having a chiral phosphorus atom, so-called *P*-chiral compounds, are widely used as Lewis bases and chiral ligands. In the synthesis of *P*-chiral compounds, it is important to control the diastereo- and enantioselectivity formed during the reaction.

We have recently disclosed that the substitution reaction of phosphonic acid esters having an optically active binaphthyl group proceeded via the transfer from the axial chirality of a binaphthyl group to the central chirality on the phosphorus atom.

In this work, we studied highly stereoselective substitution reaction of the resulting phosphinic acid esters with carbon nucleophiles leading to the formation of *P*-chiral phosphine oxides. As a result, the corresponding compounds were obtained with high enantiomeric excess.

Keywords: P-stereogenic compounds, optically active phosphine oxides

リン原子上がキラルな化合物、いわゆる *P*リン化合物は、不斉配位子やルイス塩 基触媒として広く用いられている。*P*キラル化合物の合成においては、生成するジア ステレオマーやエナンチオマーの選択性を制御することが重要である。

近年われわれは、光学活性なビナフチル基を有するホスホン酸エステルに対する置換反応が、ビナフチル基の軸性キラリティーからリン原子上の中心性キラリティーへの転写を伴って進行することを明らかにした <sup>1,2)</sup>。そこで本研究では、先の研究で得られたホスフィン酸エステルに対して炭素求核剤による置換反応を行い、高選択的なアキラルホスフィンオキシドの合成を目指した。その結果、高い鏡像体過剰率で対応する化合物を得た。(式 1)

- 1) Maekawa, Y.; Kuwabara, K.; Sugiyama, A.; Iwata, K.; Maruyama, T.; Murai, T.; Chem. Lett 2017,
- 2) Kuwabara, K.; Maekawa, Y.; Minoura, M.; Murai, T. Org. Lett. 2018, 20, 1378.