

鎖状ケチミンと鎖状ビニルケテンシリルアセタールによる不斉ビニロガスマンニッヒ反応の開発

(名工大院工) ○小倉 和樹・中村 修一

Enantioselective Vinylogous Mannich-type Reaction of Acyclic Vinylketene Silyl Acetals with Acyclic Ketimines (Nagoya Institute of Technology) ○Kazuki Ogura, Shuichi Nakamura

Vinylogous Mannich-type reaction of vinylketene silyl acetals with imines gives optically active δ -amino- α,β -unsaturated carbonyl compounds. These compounds, which have olefins and esters, are receiving considerable attention due to their broad application in the synthesis of biologically active compounds and their synthetic importance. On the other hand, chiral propargylamines are also represents an important type of organic intermediates, which has been successfully used in the synthesis of natural products and biologically active compounds. We herein report the enantioselective synthesis of chiral propargylamines through the vinylogous Mannich-type reaction of acyclic nucleophiles with acyclic ketimines derived from β,γ -alkynyl- α -ketoesters. Excellent yields and enantioselectivity were obtained from the vinylogous Mannich-type reaction of various acyclic imines derived from β,γ -alkynyl- α -ketoesters and vinylketene silyl acetals using bis(imidazoline)-Zn(II) catalyst.

Keywords : Propargylamine, Imidazoline, Vinylogous Mannich-type Reaction, Enantioselective Reaction

ビニルケテンシリルアセタールとイミンの反応によるビニロガスマンニッヒ反応は、不斉中心にアミノ基を有する δ -アミノ- α,β -不飽和カルボニル化合物を与える。この生成物中に含まれるオレフィンやエステル官能基は、様々な合成的変換が可能であるため、有用な合成中間体となる。一方、鎖状ケチミンの中でも、 β,γ -アルキニル- α -イミノエステルを用いた不斉求核付加反応により合成されるキラルプロパルギルアミンは、変換の多様性から生物活性物質の重要な合成中間体となる。今回、我々は、これまで全く報告例のない鎖状ケチミンと鎖状ビニロガスマンニッヒ反応による高立体選択的な不斉ビニロガスマンニッヒ反応によるキラルプロパルギルアミンの合成を検討した。

その結果、 β,γ -アルキニル- α -イミノエステルとビニルケテンシリルアセタールの不斉ビニロガスマンニッヒ反応において、ピリジンビスイミダゾリン-亜鉛(II)触媒を用いることで、立体選択性の制御に成功した。

Asymmetric Vinylogous Mannich Reaction

