

銅触媒を用いた α,β -不飽和エステルのアミノホウ素化

(阪大院工) ○西野 創士・平野 康次

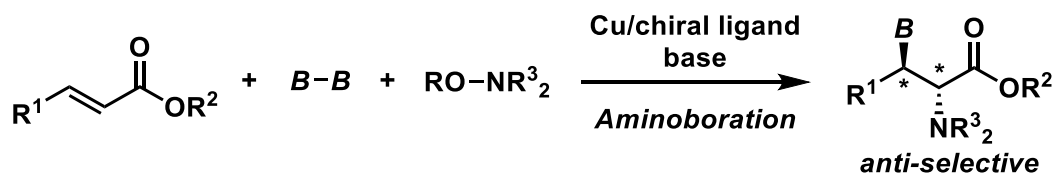
Copper-Catalyzed Aminoboration of α,β -Unsaturated Esters (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Soshi Nishino, Koji Hirano

The β -boryl- α -amino acids have received a significant amount of attention because these compounds can be easily transformed to β -functionalized α -amino acids such as β -hydroxy- α -amino acids and α,β -diamino acids, which are frequently found in drugs and bioactive molecules. To date, several synthetic protocols were reported, but there are still some disadvantages, such as substrate scope with limited diversity and tedious multistep synthesis. Additionally, the catalytic stereocontrolled process still remains a challenge. Therefore, it is highly desirable to develop a more practical and straightforward method to prepare the chiral β -boryl- α -amino acids.

Herein, we report the copper-catalyzed aminoboration of α,β -unsaturated esters with diborons and hydroxylamines, giving the corresponding β -boryl- α -amino acids derivatives. Additionally, asymmetric induction is possible by using a suitable chiral monophosphine ligand, and optically active β -boryl- α -amino acids derivatives are obtained with high enantioselectivity. **Keywords** : Copper Catalysts; Electrophilic Amination; Aminoboration; α -Amino Acids

β -ボリル- α -アミノ酸誘導体は、ホウ素基が β 位に導入された α -アミノ酸の類縁体であり、特異な生物活性を発現することが知られている。また様々な生理活性分子に含まれる重要な骨格である β -ヒドロキシ- α -アミノ酸や α,β -ジアミノ酸などのアミノ酸誘導体へと容易に変換できることから、創薬分野において重要な合成ターゲットとなっている。しかしながら、これまでに報告されている合成手法では煩雑な多段階経路が必要となるため、より簡便で直接的な合成経路の開発が求められている¹⁾。

本研究では、適切な銅触媒と塩基存在下、 α,β -不飽和エステルに対しジボロンおよびヒドロキシアミン誘導体を作用させることにより、 β 位にホウ素基、 α 位にアミノ基を触媒的に一挙に導入し、対応する β -ボリル- α -アミノ酸誘導体が高いジアステレオ選択性で得られることを見出した²⁾。また、その触媒的不斉合成にも成功した。



- 1) a) He, Z.-T.; Zhao, Y.-S.; Tian, P.; Wang, C.-C.; Dong, H.-Q.; Lin, G.-Q. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1426.
 b) Xie, J.-B.; Lin, S.; Qiao, S.; Li, G. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3926. c) Kubota, K.; Hayama, K.; Iwamoto, H.; Ito, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8809. d) Kim, J.; Shin, M.; Cho, S. H. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 8503.
 2) Nishino, S.; Miura, M.; Hirano, K. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 11525.