

アリル求電子剤に対する速度論的光学分割による

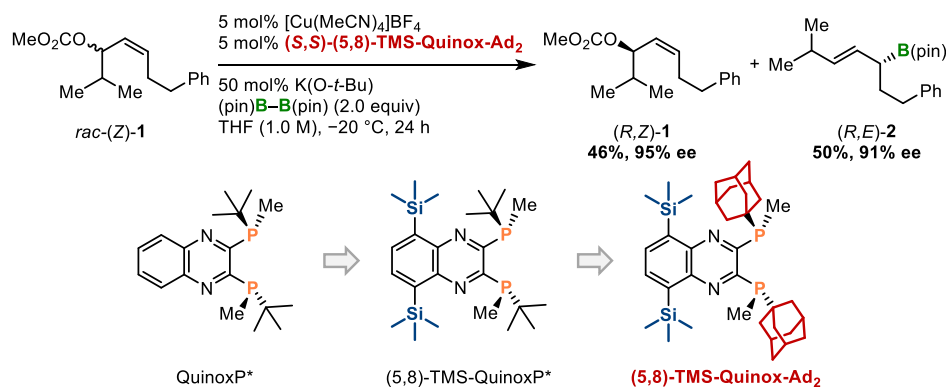
 γ 位不斉ホウ素化反応

(北大院工¹・北大 WPI-ICReDD²・千葉大院理³・日本化学工業⁴) ○高橋 陸朗¹・小澤 友¹・岩本 紘明¹・今本 恒雄^{3,4}・伊藤 肇^{1,2}

Asymmetric Allylic Borylation of Racemic Allylic Electrophiles via Kinetic Resolution
(¹Graduate School of Engineering, Hokkaido University, ²WPI-ICReDD, Hokkaido University, ³Graduate School of Science, Chiba University, ⁴Organic R&D Department, Nippon Chemical Industrial Co., Ltd) ○Rikuro Takahashi,¹ Yu Ozawa,¹ Hiroaki Iwamoto,¹ Tsuneo Imamoto,^{3,4} Hajime Ito^{1,2}

Allylic boronates are versatile synthetic intermediates and thus widely used in organic synthesis. Recently, our group developed a new QuinoxP*-type chiral bisphosphine ligand (5,8-TMS-QuinoxP*) and their applications to the borylative kinetic resolution of racemic linear allylic electrophiles using a copper(I)/diboron catalytic system.¹ Although 5,8-TMS-QuinoxP* showed higher reactivity and enantioselectivity than QuinoxP*, the enantiopurity of the unreacted substrates was low (55% ee). Herein, we further modified the QuinoxP*-type ligands by introducing bulky adamantyl moieties into the phosphine atoms, and developed a new chiral bisphosphine ligand, 5,8-TMS-Quinox-Ad₂. With this ligand, the borylative kinetic resolution of the linear substrates proceeded with higher selectivity than the previous systems. **Keywords** : Copper(I) catalyst; Diboron reagent; Allylic boronates; Chiral ligand; Kinetic resolution

アリルホウ素化合物は有機合成において有用な合成中間体である。以前、当研究室では QuinoxP* 型の新規不斉配位子を設計し、銅(I)/ジボロン触媒系に用いることで、直鎖型アリル求電子剤に対して速度論的光学分割による不斉 γ 位ホウ素化反応が進行することを報告している¹。しかし、この反応では、目的物のエナンチオ選択率は 88% ee、原料のエナンチオ選択率は 55% ee と改善の余地があった。今回我々は、ホスフィン上にアダマンチル基、キノキサリン骨格にシリル基を有する新規配位子、5,8-TMS-Quinox-Ad₂ を開発した。この配位子を用いることで、より高い選択性で不斉ホウ素化反応が進行し、光学活性なアリルホウ素化合物が得られるとともに(50%, 91% ee)、高いエナンチオ選択率で原料が回収されることを見出した(46%, 95% ee)。



1) Iwamoto, H.; Ozawa, Y.; Takenouchi, Y.; Imamoto, T.; Ito, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 6413.