

ピリジルアルカノール誘導体を有機触媒として用いた不斉シクロプロパン化反応

(早大院先進理工) ○古川聖, 宮下裕輔, 鹿又宣弘

Pyridyl alkanol derivatives as chiral organocatalysts for asymmetric cyclopropanation reactions (*Department of Chemistry and Biochemistry, Waseda University*) ○Sei Furukawa, Yusuke Miyashita, Nobuhiro Kanomata

Pyridyl alkanols, which contain a pyridine ring and a hydroxy group, have been used as ligands in various asymmetric reactions. However, there have been reported very few examples of reactions using pyridyl alkanols as organocatalysts. In this study, we have synthesized pyridyl alkanol derivatives **1-4** as novel organocatalysts and have investigated their catalytic asymmetric cyclopropanation. The pyridyl alkanol catalysts (*S*)-**1** and (*S*)-**2** fused with cyclopentene provided a *trans*-cyclopropane product, (*1R,3S*)-**7**, in 77% yield with 56% *ee* and in 86% yield with 76% *ee*, respectively. On the other hand, the similar catalysts (*S*)-**3** and (*S*)-**4** fused with cyclohexene improved enantioselectivity to give (*1R,3S*)-**7** in 53% yield with 79% *ee* or in 29% yield with 84% *ee*, respectively. These results indicate that the bulkiness such as the *t*-BuO group and/or the cyclohexene-fusion for the catalyst lead to higher *ees* of the product, while the cyclopentene-fusion offers better catalytic activity.

Keywords : pyridyl alkanols, asymmetric cyclopropanation, organocatalysts, pyridinium ylide

分子内にピリジン環とヒドロキシ基を有するピリジルアルカノールを有機触媒に用いた例は極めて少なく、その機能は未解明である。そこで、今回我々は縮環ピリジルアルカノールのヒドロキシ基をアルコキシ基に変換した新規ピリジルアルカノール誘導体 **1-4** を合成し、これらを有機触媒として用いる不斉シクロプロパン化反応について検討した。5員環シクロペンテンが縮環した触媒である (*S*)-**1** および (*S*)-**2** を用いた場合、良好な反応性と中程度のエナンチオ選択性で反応が進行し、トランスシクロプロパン (*1R,3S*)-**7** がそれぞれ 77%収率, 56% *ee* および 86%収率, 76% *ee* で得られた。一方、6員環のシクロヘキセンが縮環した触媒 (*S*)-**3** および (*S*)-**4** を用いるとエナンチオ選択性が向上し、(*1R,3S*)-**7** をそれぞれ 53%収率, 79% *ee* および 29%収率, 84% *ee* で与えた。これらの結果から、触媒のアルコキシド部位やシクロヘキセン縮環による嵩高さの増大が不斉誘起能を向上させること、立体障害の小さいシクロペンテン縮環の場合は高い触媒活性を示すことが明らかとなった。この詳細について報告する。

