

アミドを基盤とした光学活性な全置換環状ニトロ合成法の開発

(慶大理工) ○岩本 青空、徳山 絢子、武井 孝也、平岡 翔舞、松本 孟、千田 憲孝、岡村 俊孝、佐藤 隆章

Development of approach to chiral fully substituted cyclic nitrones from amides (Keio Univ.)

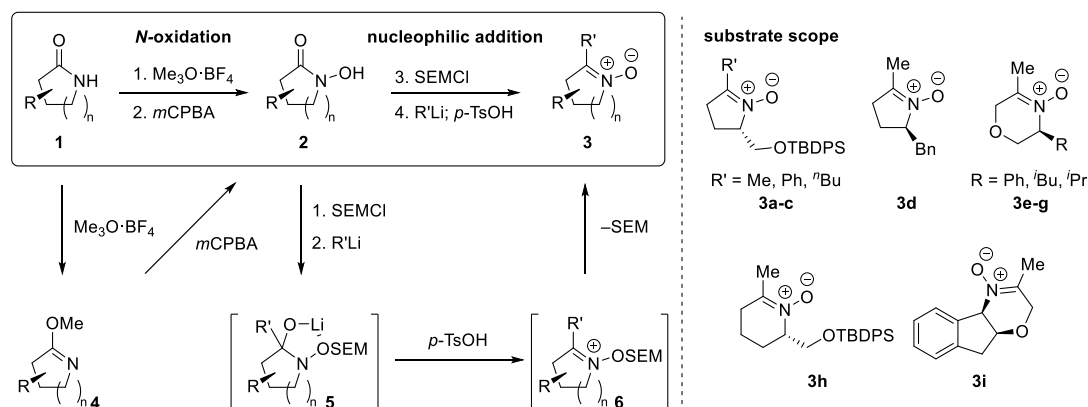
○Sora Iwamoto, Ayako Tokuyama, Koya Takei, Shobu Hiraoka, Tsutomu Matsumoto, Noritaka Chida, Toshitaka Okamura and Takaaki Sato

Cyclic nitrones are recognized as key intermediates for synthesis of bioactive alkaloids. However, synthesis of chiral cyclic nitrones is still limited despite the high utility. In this presentation, we discuss details of our approach to optically active cyclic nitrones through *N*-oxidation of chiral lactams and subsequent nucleophilic addition.

Keywords : *nitoron*; *oxidation*; *lactam*; *[3+2] cycloaddition*

ニトロンは、[3+2]環化付加反応や、衣笠反応によるβ-ラクタムの構築などに利用できるため、アルカロイドをはじめとした含窒素複素環の合成に広く用いられている。特に、光学活性な環状ニロン **3** は、多環性化合物の有用な合成中間体として期待されているが、その合成法は非常に限られている。本発表では、入手容易なキラルラクタム **1** を出発原料とし、ラクタム窒素の酸化反応(**1**→**2**)と、生じた *N*-ヒドロキシラクタム誘導体に対する求核的ニトロン化(**2**→**3**)を組み合わせた実用的な光学活性ニトロン合成法を報告する¹⁾。

キラルなラクタム **1** を Meerwein 試薬でイミデート **4** とした後、*m*CPBA を用いてラクタム窒素を酸化し、*N*-ヒドロキシラクタム **2** を得た。**2** から誘導した SEM エーテルに対し有機リチウム試薬を作用させると、求核付加が進行し、5員環キレート中間体 **5** を形成した。続いて、トリシロ酸を順次添加したところ、イミニウムイオン **6** の形成と脱 SEM 化が進行し、全置換環状ニロン **3** が生成した。このように、種々の入手容易な光学活性ラクタムから、窒素原子の酸化と求核的ニトロン化により光学活性ニロン **3a-i** の供給が可能となった。



- 1) a) Sato, T.; Chida, N. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 4381. b) Sato, T.; Chida, N. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 5246.