

第3級ピリジルアルカノール誘導体を用いた触媒的不斉シクロプロパン化反応

(早大先進理工) ○清水 成巳・鎌田 祐輝・鹿又 宣弘

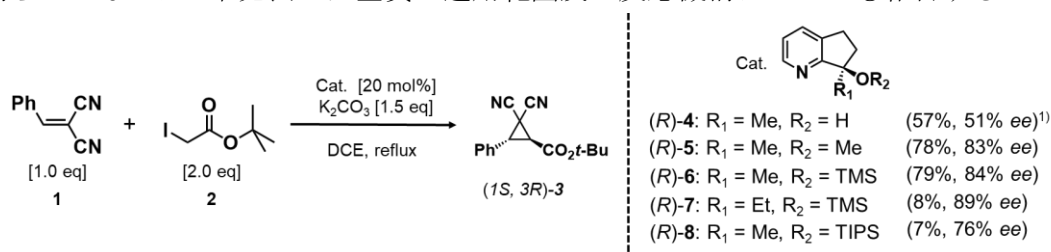
Catalytic Asymmetric Cyclopropanation Using Tertiary Pyridylalkanol Derivatives as Organocatalysts (*Department of Chemistry and Biochemistry, Waseda University*) ○Narumi Shimizu, Yuki Kamata, Nobuhiro Kanomata

We have previously reported the ylide-mediated catalytic asymmetric cyclopropanation reactions using pyridylalkanols as organocatalysts. In this study, we synthesized pyridylalkanol derivatives (*R*)-**5-8**, in which the tertiary hydroxy group of (*R*)-**4** is replaced with alkoxy or siloxy groups and investigated their catalytic asymmetric cyclopropanation reactions. The reaction proceeded with good reactivity and enantioselectivity in the presence of (*R*)-**6** as a catalyst to afford *trans*-(1*S*, 3*R*)-**3** in 79% yield with 84% *ee*. On the other hand, when catalyst (*R*)-**7** with a bulkier alkoxy moiety was used, both reactivity and enantioselectivity were dropped down. These results indicated that steric factors around the alkoxy or siloxy group significantly affect the chemical reactivity of these catalytic reactions. We will also discuss the details of the substrate scope and the reaction mechanism.

Keywords : Pyridylalkanol; Asymmetric cyclopropanation; Organocatalysis; Pyridinium ylide

我々はこれまでピリジルアルカノールを有機触媒として用いたイリド型不斉シクロプロパン化反応を報告してきた。今回、第3級ピリジルアルカノール(*R*)-**4**のヒドロキシ基をアルキル基やシリル基で修飾した新規ピリジルアルカノール誘導体(*R*)-**5-8**を合成し、これらを用いた触媒的不斉シクロプロパン化反応について検討した。

触媒(*R*)-**4**のヒドロキシ基をメトキシ基、トリメチルシロキシ基に置き換えた触媒(*R*)-**5**および(*R*)-**6**を用いた場合、良好な反応性とエナンチオ選択性でシクロプロパン化が進行し、トランス体の(1*S*, 3*R*)-**3**が78–79%収率, 83–84% *ee*で得られた。一方、より嵩高い置換基を持つ触媒(*R*)-**7,8**を用いると、*R*₁をエチル基とした(*R*)-**7**ではエナンチオ選択性が89% *ee*まで向上し、*R*₂をTIPSとした(*R*)-**8**でも良好なエナンチオ選択性を維持したものの、触媒活性はいずれも大きく低下したことから、本触媒系はヒドロキシ基周辺の立体的要因が化学反応性に大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。本発表では基質の適用範囲及び反応機構についても報告する。



1) 古川 聖, 宮下 祐輔, 鹿又 宣弘, 日本化学会第102回春季年会, 2022, K4-3vn-09.