

セレン触媒を用いた β,γ -不飽和エステルのエナント選択的分子間ヘテロ官能基化法の開発

(千葉大院理¹・理研 CPR²) ○漆畑 舞人^{1,2}・大塚 祐太¹・橋本 卓也²

Development of Selenium-Catalyzed Enantioselective Intermolecular

Heterofunctionalizations of β,γ -Unsaturated Esters (¹*Graduate School of Science, Chiba*

University, ²*RIKEN Cluster for Pioneering Research*) ○Maito Urushibata,^{1,2} Yuta Otsuka,¹ Takuya Hashimoto²

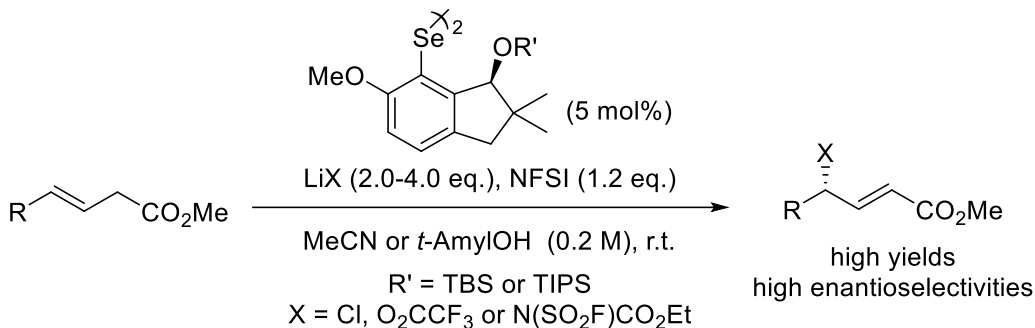
Selenium catalysts are one of the powerful tools for oxidative functionalizations of alkenes. By developing a unique chiral selenium catalyst, we reported that the enantioselective intramolecular lactonization of β,γ -unsaturated carboxylic acids proceeds at up to 97% ee.¹⁾ Based on this previous study, we developed herein of enantioselective intermolecular heterofunctionalizations of β,γ -unsaturated esters.

An enantioselective chlorination of various β,γ -unsaturated esters was carried out at room temperature in the presence of lithium chloride, NFSI and 5 mol% of chiral selenium catalyst, in *tert*-amyl alcohol. The corresponding allyl chlorides were obtained in good yields and enantioselectivities. By using lithium trifluoroacetate and lithium *N*-(fluorosulfonyl)carbamate instead of lithium chloride, the corresponding allyl alcohol and allyl amine derivatives were also obtained in good yields and enantioselectivities, respectively.

Keywords: *Selenium, Asymmetric catalysis*

セレン触媒はアルケンの酸化的官能基化の強力なツールの一つである。当研究室では独自のキラルセレン触媒を開発することで、 β,γ -不飽和カルボン酸のエナント選択的分子内ラクトン化反応が最大 97% ee で進行することを報告している¹⁾。本研究ではその展開として、 β,γ -不飽和エステルのエナント選択的分子間ヘテロ官能基化法を開発したので報告する。

実際に各種 β,γ -不飽和エステルの塩素化反応を 5 mol% のキラルセレン触媒を用いて塩化リチウム、NFSI 存在下、*tert*-アミルアルコール溶媒中、室温で行ったところ、対応するアリルクロリドが良好な収率、エナント選択性で得られた。またトリフルオロ酢酸リチウム、リチウム *N*-(フルオロスルホニル)カルバミン酸エステルを塩化リチウムの代わりに用いることで、それぞれ対応するアリルアルコール、アリルアミン誘導体も良好な収率、エナント選択性で得られた。



1) Y. Kawamata, T. Hashimoto, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5206-5209.