

キラル二級アミン触媒によるエナミン経由型反応において超原子価ヨウ素試薬を用いたアルデヒド α 位の不斉アシルオキシ化反応

(兵庫県大院理) ○西本 直也・下垣 実央・藤田 守文・三宅 由寛

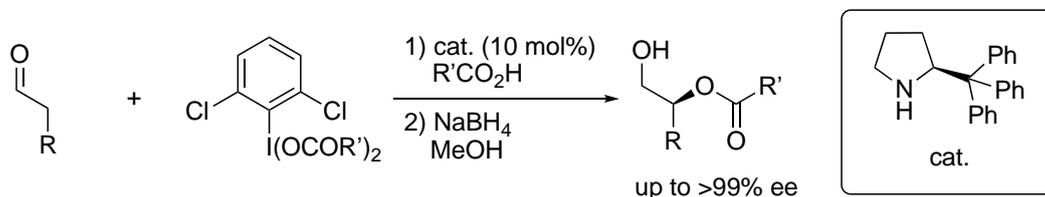
Enantioselective α -acyloxylation of aldehydes catalyzed by chiral secondary amine via enamine intermediate with hypervalent iodine(III) (*Graduate School of Science, University of Hyogo*) ○ Naoya Nishimoto, Mio Shimogaki, Morihumi Hujita, Yoshihiro Miyake

Optically active α -acyloxyl carbonyl compounds have attracted considerable attention as versatile structures for pharmaceuticals and bio-active compounds. Here, we have developed enantioselective α -acyloxylation of aldehydes using hypervalent iodine(III) reagents in the presence of chiral secondary amine catalysts. The combination of 2,6-dichloro(diacyloxyiodo)benzenes with chiral tritylpyrrolidine derivatives resulted in good yields and with high enantioselectivities.

Keywords : α -Acyloxylation; Chiral secondary amine catalysts; Hypervalent iodine reagents

キラルな α -アシルオキシカルボニル化合物は医薬品や生理活性物質に広くみられる重要な構造であり、カルボニル化合物の不斉 α -アシルオキシ化反応は有用な合成手段になりうる。これまでキラル二級アミン触媒存在下、過酸化ベンゾイルを用いたアルデヒドの不斉 α -ベンゾイルオキシ化が報告されている^[1]。しかし、生成物がベンゾイルオキシ化合物に限定されていたため、より汎用性が高い導入法の開発が望まれる。今回我々は、キラル二級アミン触媒によるエナミン経由型反応において、超原子価ヨウ素を用いる反応を着想した。超原子価ヨウ素はヨウ素上の配位子を基質に導入できる有用な試薬であり、配位子交換も容易である。従って、様々なアシルオキシ配位子をもつ超原子価ヨウ素を用いることで、種々のキラル α -アシルオキシ化合物が得られると期待した。

様々な超原子価ヨウ素とキラル二級アミン触媒を用いてアルデヒドの不斉 α -アシルオキシ化反応を検討したところ、トリチルピロリジン触媒存在下、2,6-ジクロロジアシルオキシオードベンゼンを用いると、高収率かつ高いエナンチオ選択性で目的のキラル α -アシルオキシアルデヒドが得られることがわかった。



- [1] (a) Kano, T.; Mii, H.; Maruoka, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3450; (b) Gotoh, H.; Hayashi, Y. *Chem. Commun.* **2009**, 3083; (c) Vaismaa, M. J. P.; Yau, S. C.; Tomkinson, N. C. O. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 3625; (d) Demoulin, N.; Lifchits, O.; List, B. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 7568; (e) Shimogaki, M.; Maruyama, H.; Tsuji, S.; Homma, C.; Kano, T.; Maruoka, K. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 12928.