

セレン触媒を用いたアリルボロン酸 MIDA エステルのエナンチオ選択的塩素化反応

(千葉大理¹・理研 CPR²) ○木村 碩斗^{1,2}・漆畑 舞人^{1,2}・橋本 卓也²

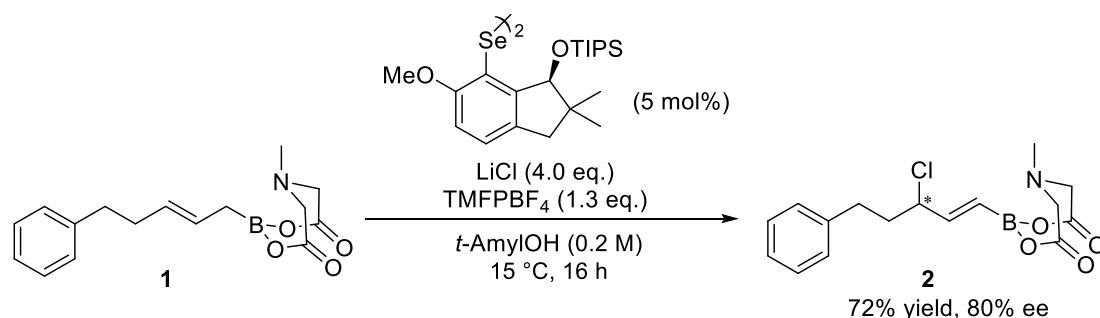
Selenium-Catalyzed Enantioselective Chlorination of Allyl MIDA Boronates (¹*School of Science, Chiba University*, ²*RIKEN Cluster for Pioneering Research*) ○Hiroto Kimura,^{1,2} Urushibata Maito,^{1,2} Takuya Hashimoto²

We have previously succeeded in realizing highly enantioselective lactonization of β,γ -unsaturated carboxylic acids by using a chiral selenium catalyst with a rigid indanol moiety.¹⁾ Recently, we have been working on the development of enantioselective intermolecular heterofunctionalizations.²⁾ As one development in this maneuver, we report herein an enantioselective chlorination of allyl MIDA boronates, which was originally developed by Honggen and co-workers for the synthesis of racemic allyl chlorides,³⁾ by use of our chiral selenium catalyst.

For example, the enantioselective chlorination of Allyl MIDA boronate **1** was carried out at 15 °C in the presence of lithium chloride, TMFPBF₄ and 5 mol% chiral selenium catalyst, in *tert*-amyl alcohol. The corresponding allyl chloride **2** were obtained in 72% yield and 80% ee. **Keywords** : Selenium, Asymmetric Catalysis

当研究室では剛直なインダノール骨格を有するキラルセレン触媒を用いることで、 β,γ -不飽和カルボン酸のラクトン化反応を高エナンチオ選択的に実施することに成功している¹⁾。また最近ではエナンチオ選択的分子間ヘテロ官能基化反応への展開にも取り組んでいる²⁾。本研究ではその展開の一つとして、最近 Honggen らのグループによって報告されたアキラルなセレン触媒によるアリルボロン酸 MIDA エステルの塩素化反応を³⁾、我々の開発したキラルセレン触媒を用いて高エナンチオ選択的に実現したので報告する。

実際にアリルボロン酸 MIDA エステル **1** 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、TMFPBF₄ 存在下、*tert*-アミルアルコール溶媒中、15 °C で行ったところ、対応するアリルクロリド **2** が 72% 収率、80% ee で得られた。



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

2) 漆畑 舞人, 大塚 祐太, 橋本 卓也, 日本化学会第 103 春季年会

3) L. Yang, Y. Liu, W.-X. Fan, D.-H. Tan, Li Q., W. Honggen, *Chem. Sci.*, **2022**, *13*, 6413–6417.