

光学活性ビスアミノイミノビナフトール亜鉛複核錯体を用いるアルケニルエーテルの分子間不斉ヨード官能基化

(千葉大院理) ○安間 恵未・鈴木 拓海・荒井 孝義

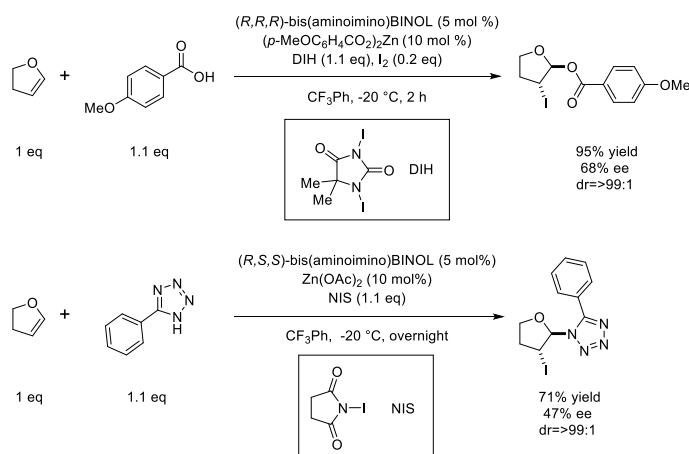
Intermolecular asymmetric iodofunctionalization of alkenyl ethers using chiral multinuclear Zn bis(aminoimino)binaphthoxide complex (Department of Chemistry, Graduate School of Science, Chiba University, Chiba, Japan) ○Emi Amma, Takumi Suzuki, Takayoshi Arai

Stereoselective introduction of halogen to the molecules is fascinating for creating biologically significant compounds, and for providing synthetically useful chiral synthons. Using our originally developed multinuclear Zn-bis(aminoimino)binaphthoxide complexes, catalytic asymmetric intermolecular iodofunctionalization of alkenyl ethers was examined. The iodoesterification of dihydrofuran with *p*-anisic acid using DIH was smoothly promoted by a 5 mol % dinuclear Zn₂-(*R,R,R*)-bis(aminoimino)binaphthoxide catalyst system to give the product in 95% yield and 68% ee. When a phenyl tetrazole was used as the nucleophile, 71% yield of iodinated compound was obtained in enantioselective manner with 47% ee. The chiral iodinated compounds were successfully transformed without losing the optical purities.

Keywords : Asymmetric synthesis; Asymmetric catalyst; iodinated compounds ; Iodine; Zinc

有機ハロゲン化合物を立体選択的に合成することは生物活性物質の創製に加え、有用な光学活性合成中間体を提供する上で重要である。我々がこれまでに達成してきたビスアミノイミノビナフトール配位子を用いる分子間不斉ヨード官能基化¹⁾のさらなる展開として、アルケニルエーテルを基質とした反応の開発を行った。

ジヒドロフランと *p*-アニス酸の反応を、CF₃Ph 中、ヨウ素と DIH の存在下、(*R,R,R*)-bis(aminoimino)BINOL 5 mol %、亜鉛塩 10 mol %で行った場合、目的のヨードエステル化体が 95%収率、68% ee で得られた。また、ジヒドロフランとフェニルテトラゾールの反応では、CF₃Ph 中、NIS 存在下、(*R,S,S*)-bis(aminoimino)BINOL 配位子を用いることで、71%収率、47% ee にて目的物を得ることに成功した。生成物であるヨード化合物は光学純度を損なうことなく変換反応が可能であった。



1) T. Arai, K. Horigane, T. Suzuki, R. Itoh, M. Yamanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 12680.