

キラルな α -ヒドロキシ酸を不斉触媒とするストレッカー反応と引き続く α -アミノニトリルの不斉増幅

(東理大理) ○新倉 航平・小林 諒大・川崎 常臣

Chiral α -hydroxy acid catalyzed enantioselective Strecker reaction and asymmetric amplification of resulting α -aminonitrile (*Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Science*)

○Kohei Niikura, Ryota Kobayashi, Tsuneomi Kawasaki

We found that chiral α -hydroxy acids catalyze the enantioselective addition of HCN to imine¹⁾ under homogeneous condition to afford enantioenriched α -aminonitrile up to 8% ee. In combination with previously reported amplification of solid ee of α -aminonitrile forming conglomerate,²⁾ near enantiomerically pure α -aminonitrile (>99.5% ee) could be synthesized by using (structurally related) α -hydroxy acid as an asymmetric catalyst. α -Aminonitrile can be hydrolyzed to the corresponding α -amino acid without decrease of ee, thus, for the first time, the stereochemical relationship was found between the two representative products of Strecker-type synthesis, which has been considered as a prebiotic synthetic mechanism.

Keywords : Strecker Reaction; Amplification of ee; α -Hydroxy Acid; α -Aminonitrile; α -Amino Acid

α -ヒドロキシ酸が触媒する不斉ストレッカー反応は、我々の知る限りこれまでに報告されていない。イミン **1** に対する HCN 付加反応を、ヒドロキシ酸 **D-2** 存在下、均一溶液中でおこなった。その結果、D-アミノニトリル **3** が鏡像体過剰率に偏り（最高で 8% ee）をもって得られた。アミノニトリル **3** は、コングロメレート形成することから、従来法による不斉増幅が可能であり²⁾、最終的に光学的にほぼ純粋な **D-3** (>99.5% ee) を合成した。発表では、不斉ストレッカー反応の基質一般性や、 α -ヒドロキシ酸の HCN 付加反応の促進効果³⁾について議論する。

α -アミノニトリル **3** は、その鏡像体過剰率を損なうことなく対応するアミノ酸 (α -*p*-トリルグリシン) に変換可能である。本結果は、ストレッカー型合成機構の生成物である α -ヒドロキシ酸と α -アミノ酸に立体相関性を見出したものであり、アミノ酸ホモキラリティーの起源を検証する上で意義深い。



- 1) S. Miyagawa, K. Yoshimura, Y. Yamazaki, N. Takamatsu, T. Kuraishi, S. Aiba, Y. Tokunaga, T. Kawasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1055.
- 2) S. Aiba, N. Takamatsu, T. Sasai, Y. Tokunaga, T. Kawasaki, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10834.
- 3) G. Kaur, M. Shamim, V. Bhardwaj, V. K. Gupta, B. Banerjee, *Synth. Commun.* **2020**, *50*, 1545.