

シアノヒドリンが触媒する不斉ストレッカー反応と続く α -アミノニトリルの不斉増幅

(東理大理) ○加藤 柁・小林 諒大・川崎 常臣

Cyanohydrin induced asymmetric Strecker reaction followed by the amplification of ee of resulting α -aminonitrile (*Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Science*)

○Masaki Kato, Ryota Kobayashi, Tsuneomi Kawasaki

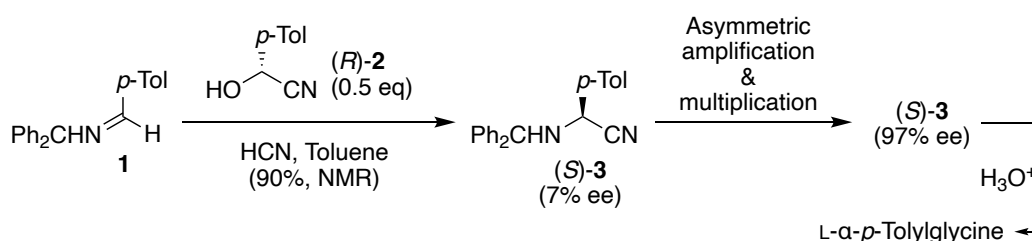
The Strecker-type reaction is one of the prebiotic synthetic mechanisms of α -hydroxy acids and α -amino acids. In this mechanism, chiral intermediates, α -aminonitrile and α -cyanohydrin are in equilibrium via achiral intermediates, imine and aldehyde, therefore, it might be no stereochemical relationship between them.

In the current research, we found that α -cyanohydrin catalyzed the asymmetric Strecker reaction¹⁾ to afford enantioimbalanced α -aminonitrile with the corresponding absolute configuration to that of α -cyanohydrin. Highly enantioenriched (*R*)-**2** with *p*-tolyl substituent catalyzed enantioselective addition of HCN to the corresponding imine **1** to afford *p*-tolylglycine nitrile **3** with 7% ee under homogeneous condition. Aminonitrile **3** with high ee could be obtained by the previously reported asymmetric amplification in solid state.²⁾

Keywords: Strecker reaction, Amplification of ee, Cyanohydrin, α -Aminonitrile, α -Amino acid

ストレッカー型合成反応は、生体関連化合物である α -ヒドロキシ酸および α -アミノ酸の前生物的合成機構の 1 つと考えられている。この反応で、キラル中間体アミノニトリルとシアノヒドリンは、アキラルイミンとアルデヒドを介して平衡にある。したがって、通常両者に立体相関性はないと考えられる。本研究で我々は、アミノニトリルを与えるストレッカー反応において、シアノヒドリンが不斉触媒となることを明らかにした。

p-トリル基を有するシアノヒドリン **2** は、対応する置換基を有するイミン **1** に対するシアニ化水素付加を触媒し、7% ee の (*S*)-アミノニトリル **3** を、¹H NMR 分析より 90% の変換率で与えた。さらに **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・増殖が可能であり、シアノヒドリンと立体相関性をもった高鏡像体過剰率の化合物 **3** を合成することに成功した。



- 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) Aiba, S.; Takamatsu, N.; Sasai, T.; Tokunaga, Y. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 10834.