ベンゾセレノテトラミソールを経由した塩基・遷移金属フリーでの 不斉マイケル付加反応

(日大院生産工応化¹・日大生産工応化²) ○田澤 翔生¹・市川 隼人²
Asymmetric Michael Addition reactions without base and transition-metal using
Benzoselenotetramisole (¹Department of Applied Molecular Chemistry, Graduate
School of Industrial Technology, Nihon University, ²Department of Applied
Molecular Chemistry, College of Industrial Technology, Nihon University) ○ Shoki
Tazawa¹, Hayato Ichikawa²

A metal-free synthesis of benzoselenazole was reported by our group¹⁾. In addition, benzotetramisoles (BTM) have been widely reported as asymmetric organocatalysts and have been used in various reactions. However, catalytic reactions by isoureas containing selenium have been hardly reported, compared to BTM. In this study, benzoselenotetramisole will be synthesized by our way, which is a metal-free synthesis of benzoselenazole, and applied to asymmetric Michael addition for highly enantioselective synthesis. Asymmetric Michael addition reactions of aryl phenyl acetate (Michael donor), vinyl bis-sulfone (Michael acceptor), and benzylamine (nucleophile) were carried out in the presence of 5 mol% of synthesized benzoselenotetramisole, to obtain the target product in 33% yield. The determination of the enantiomeric excess (ee) of this product is ongoing by HPLC.

Keywords: Benzoselenotetramisole; Organocatalyst; Asymmetric Michael addition

当研究室では、金属触媒を使用しないベンゾセレナゾールの合成を報告しているり。 一方、ベンゾテトラミソール(BTM)は、不斉有機分子触媒として様々な反応に利用 される。しかし、セレンを含むイソ尿素類縁体による触媒反応の報告は、BTM と比 較するとごくわずかである。そこで、当研究室で開発した方法を用いてベンゾセレノ テトラミソールを合成し、不斉マイケル付加の触媒として使用し、高エナンチオ選択 的な合成を検討する。

マイケルドナーとなるフェニル酢酸アリール (11a) とマイケルアクセプターとなるビニルビススルフォン (12a), 求核種であるベンジルアミンの不斉マイケル付加反応を合成したベンゾセレノテトラミソール (1a) 5 mol%存在下で行ったところ, 目的生成物 (10aa) が 33%で得られた。今後, HPLC を用いてこの生成物のエナンチオマー過剰率 (ee) 測定を行う。

1) Ichikawa, H.; Miyashi, N.; Ishigaki, Y.; Mitsuhashi, M. Heterocycles, 2020, 101, 444.