

水を溶媒とするアルキル及び芳香族アルドオキシム誘導体への不斉アミドアリル化反応

(静岡大工) 仙石哲也・安瀬航・○水谷優太・依田秀実

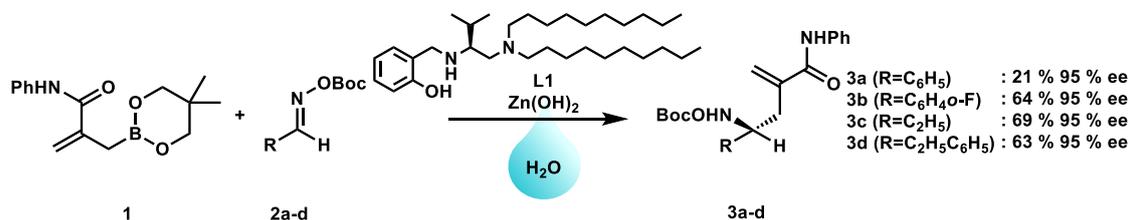
Development of catalytic enantioselective amide allylation of oxime derivatives in water (Faculty of Engineering, Shizuoka University) Tetsuya Sengoku, Wataru Anze, ○Yuta Mizutani, Hidemi Yoda

We have recently established zinc hydroxide-catalyzed asymmetric allylation of acetophenones with amido-functionalized allylboronate in water. In the present study, we investigated the relevant allylation of aldoxime derivatives in water. The desired allylation of *O*-Boc oximes bearing not only aromatic substituents but also aliphatic ones proceeded with high enantioselectivities in the presence of catalytic amounts of zinc hydroxide and chiral aminophenol, affording the corresponding homoallylic hydroxylamine derivatives.

Keywords : Oxime Derivative; β -Amide Allyl Boronate; Catalytic Enantioselective Reaction; Chiral Aminophenol

これまでに当研究室では、 β -アリルボロン酸エステル **1** を合成し、これが水中でも安定に存在する高い化学的安定性を示すことを確認した。最近では、本化合物が触媒量の水酸化亜鉛およびキラルアミノフェノール **L1** 存在下、アセトフェノン誘導体に対し、高収率・高立体選択的に付加することを明らかとしている¹⁾。一方、**1** を用いた水溶媒中でのイミン誘導体においては、同様の反応条件下で良好なエナンチオ選択性を示すにもかかわらず、収率は中程度に留まった²⁾。そこで本研究では、収率の改善を目的に水中での不斉アミドアリル化反応のアルドオキシム誘導体への適用を検討した。

酸素原子上に *tert*-ブトキシカルボニル (Boc) 基を導入したアルドオキシム誘導体に対して検討を行った。芳香族アルドオキシム誘導体 **2a** を用いた場合低収率ながら高い立体選択性 (21 %, 94 % ee) にて反応が進行した。この反応はオルト位をハロゲンにて置換した際に大幅に収率が向上し、特にフッ素原子を導入した場合、64 % にて **3b** を与えた (95 % ee)。また、脂肪族アルドオキシム誘導体についても本反応は良好に進行し、**2c** 及び **2d** から、**3c** 及び **3d** をそれぞれ 67 %, 95 % ee、63 %, 95 % ee で得ることができた。尚、絶対配置については単結晶構造解析に基づいた。



1) T. Sengoku, R. Maegawa, H. Imamura, M. Wada, and H. Yoda, *Adv. Synth. Catal.* **2020**, 362, 2397-2418.

2) 仙石哲也, 和田光生, 安瀬航, 依田秀実, 日本化学会第 101 春季年会, P03-2pm-04.