

リン原子上にアルコキシドを有する *P*-キラル有機リン化合物の合成反応の開発

(岐阜大工) ○井上 裕里加・遠藤 睦子・村井 利昭

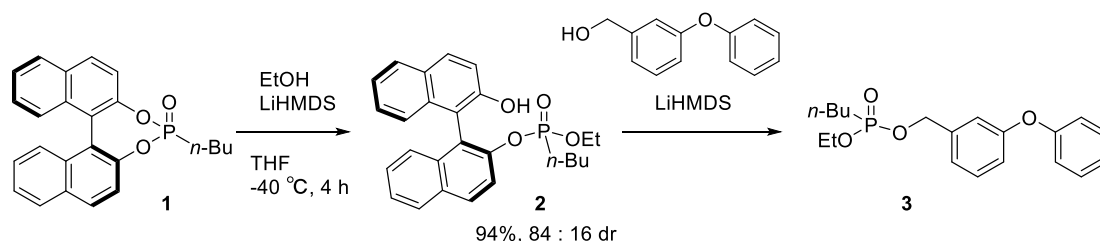
Development of synthetic methods for *P*-stereogenic organophosphorus compounds having some alkoxides (*Faculty of Engineering, Gifu University*) ○Yurika Inoue, Chikako Endo, Toshiaki Murai

P-stereogenic tetracoordinate pentavalent organophosphorus compounds are used as pharmaceuticals and pesticides. New synthetic methods for them have been well developed, but most reactions lead to optically active phosphine oxides. We have disclosed that the substitution reaction of phosphonate esters having an optically active binaphthyl group proceeded via the transfer of the axial chirality of binaphthyl group to the central chirality on the phosphorus atom to give *P*-stereogenic phosphonate esters. In this work, we aimed at the stereoselective synthesis of *P*-stereogenic optically active phosphonate esters having multiple alkoxides by utilizing this chirality transfer reaction. First, the phosphonate ester **1** was reacted with EtOLi generated from EtOH and LiHMDS. As a result, compound **2** was obtained in 94% yield with a diastereomer ratio of 84 : 16 through the chirality transfer. Furthermore, a substitution reaction on this phosphorus atom was also performed.

Keywords : *P*-stereogenic; Phosphonate; Chirality transfer;

リン原子上がキラルな四配位五価有機リン化合物は、医薬品や農薬として利用されている。その新しい合成法が多く開発されているが、ほとんどが光学活性ホスフィンオキシドを導く反応である。近年われわれは、光学活性なビナフチル基を有するホスホン酸エステルのリン原子上の置換反応が、ビナフチル基の軸性キラリティーがリン原子上の中心性キラリティーへ転写反応を伴って進行する¹⁾ことを明らかにした。そこで本研究では、このキラリティー転写反応を利用し、複数のアルコキシドを有する *P*-キラル光学活性ホスホン酸エステルの立体選択的な合成を目指した。

まず始めに、ホスホン酸エステル **1** に対して、EtOH と LiHMDS から発生させた EtOLi を反応させた。その結果、キラリティー転写反応を経て化合物 **2** を収率 94% ジアステレオマー比 84 : 16 で得た。さらにこのリン原子上での置換反応も行った。



1) Maekawa, Y.; Kuwabara, K.; Sugiyama, A.; Iwata, K.; Maruyama, T.; Murai, T. *Chem.Lett.* **2017**, 46, 1068-1071