

イミンの極性転換反応を応用した新規 α -アリールプロリンの触媒的不斉合成と応用

(千葉大院工) ○小長井 良汰・吉田 泰志・三野 孝・坂本 昌巳

Catalytic Asymmetric Syntheses of Novel α -Aryl Prolines through Umpolung Reaction of Imines and Their Applications (*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○Ryota Konagai, Yasushi Yoshida, Takashi Mino, Masami Sakamoto

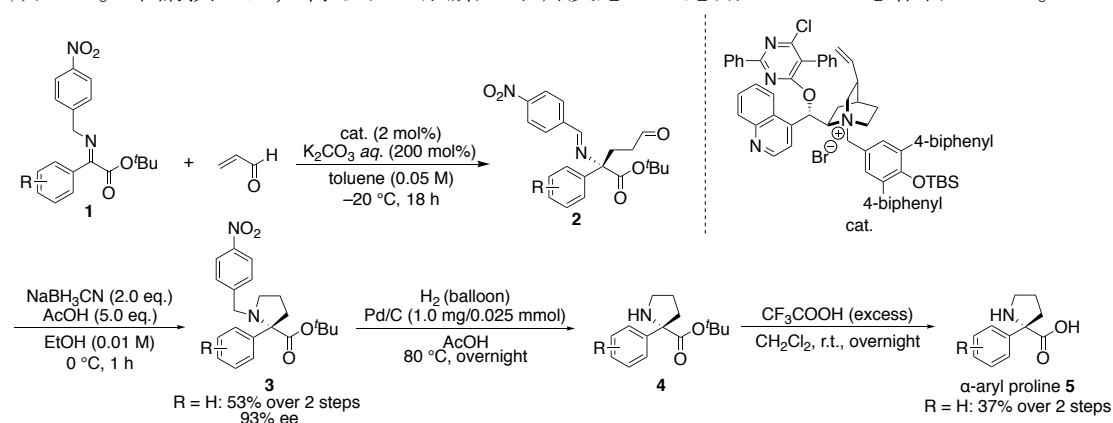
Proline is known as a simplest organocatalyst and applied to wide range of molecular transformations.^[1a] The functionalization of prolines has been widely researched, and many proline derivatives are developed to date. In this study, we would like to discuss about the catalytic asymmetric syntheses of novel α -aryl proline derivatives and their applications into enantioselective reactions.

The chiral aldehyde **2** was synthesized according to our previous work,^[1b] and **2** was converted into pyrrolidine **3** by reductive amination in good yields still keeping their high enantiopurities. The desired α -aryl proline **5** was obtained through the hydrogenolysis of **3** and following the removal of *tert*-butyl group under acidic condition. In this presentation, we would like to discuss about the catalytic application of our α -aryl prolines.

Keywords: Organocatalyst, Umpolung reaction, Artificial Proline, Asymmetric catalysis

プロリンは最も単純な不斉有機分子触媒として知られており、様々な反応において広く応用されている^[1a]。またその高機能化も盛んであり、様々なプロリン類縁体がこれまでに合成されている。当研究室では近年、有機分子触媒を用いる α -イミノエステルの極性転換不斉マイケル反応を開発している^[1b]。本研究では、これまでの我々の研究を応用し、新規 α -アリールプロリン触媒の不斉合成と応用を試みた。

まず、キラル相間移動触媒を用いて α -イミノエステル **1** とアクロレインの極性転換マイケル反応により **2** を合成した後、**2** の分子内還元的アミノ化反応により **3** を二段階収率 53%, 93% ee で得た。その後、水素化分解反応による脱 4-ニトロベンジル化、およびトリフルオロ酢酸による *t*-Bu 基の除去を経て α -アリールプロリン **5** を合成した。本講演では、得られた触媒の不斉反応への応用についても報告したい。



1) a) B. List *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2395; b) Y. Yoshida *et al.* *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12749.