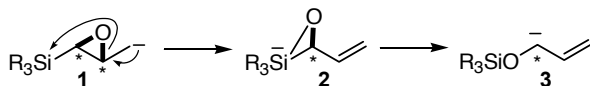


エポキシドの遠隔位不斉転写

中井 良雄¹, 武田 敬¹(¹広島大院医歯薬)

【目的】入手容易なエポキシドのキラリティのカルバニオンへの転写という新しい概念に基づく不斉反応の開発を目的とする. 具体的には, ホモキラルな α, β -エポキシシラン **1** の γ 位にアニオンを発生させることにより生成するシリケート中間体 **2** の Brook 転位によりキラルな α -シロキシルカルバニオン **3** を得ようとするものである. 一般に **3** のようなカルバニオンは容易にラセミ化を起こすが, **2** から遊離カルバニオンを経ることなく協奏的に反応が進行する過程を設計することにより, 遠隔位への不斉転写を実現できるのではないかと考え, そのような反応としてわれわれが以前に開発した [3 + 4] アニュレーションによる八員環形成反応に着目した.



【実験・結果】 β 位にエポキシシランを有するアクリロイルシラン **4** にシクロヘプテノンのエノレート **5** を反応させたところ, 以下に示す連続反応が進行し, 50%ee でビシクロ体 **6** が得られた. **6** の絶対構造の決定と不斉転写の反応機構についても述べる予定である.

