

28H-pm09

キラルなプロパルギルアミンを用いた立体選択的アレン合成

○梅崎 智¹, 小柴 隆宏¹, 横島 聡¹, 福山 透¹(¹東大院薬)

【目的】1,3位が置換されたアレンは直交する二つの二重結合のため軸不斉を有し、有機合成化学上有用なビルディングブロックとして用いられている。その合成法の一つとして Myers らはプロパルギルアルコールを原料とする1段階での方法を報告している。即ち、プロパルギルアルコールとノシルヒドラジドとを光延反応によって縮合することで **2** のような中間体が生じ、そこからスルフィン酸の脱離を経てジアゼン **3** が生成し、脱窒素を伴う立体選択的な転位反応が進行するというものである。しかし、本手法で用いられるノシルヒドラジドは不安定であり、また3置換アレンへの適用が困難であるという問題が残る。そこで、我々はキラルな *N*-ノシルプロパルギルアミン **1** に対してアミノ化を行えば **2** と同様の中間体を経て光学活性なアレンが得られるのではないかと考え検討を行った。

【結果】**1** に対し炭酸セシウム存在下 *O*-(2,4-ジニトロフェニル)ヒドロキシルアミンを作用させたところ、反応は円滑に進行し目的とするアレン **4** が光学純度を損なうことなく得られた。またケトン由来のスルフィンイミンを用いることで、Myers らの手法では難しかった3置換のアレンも合成することができた。本発表では詳細な反応条件、基質の検討についても報告する。

