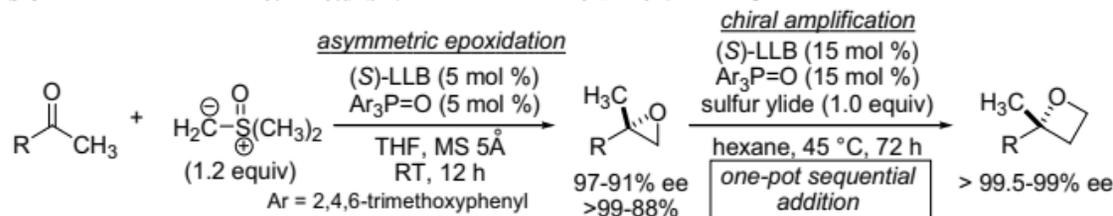


26Q-am010

硫黄イリドを用いた *gem*-二置換エポキシド及びオキシタンの触媒的不斉合成
○曾根 俊彦¹, 山口 暁丈¹, 盧 剛¹, 松永 茂樹¹, 柴崎 正勝¹ (¹東大院薬)

【目的】Corey-Chaykovsky 反応は、硫黄イリドが有する反応性の高さが障害となり、触媒的不斉反応への展開は困難とされてきた。我々は複合機能型金属触媒を用いることで、この問題を解決し Corey-Chaykovsky シクロプロパン化反応が、高収率かつ高いエナンチオ選択性にて進行することを報告している¹。一方、硫黄イリドは、ケトン類に対しては 1,2 付加で反応が進行する。そこでケトンに対する触媒的不斉 Corey-Chaykovsky エポキシ化反応による光学活性 *gem*-2-置換エポキシドの新規合成法を目指し検討を行った。

【結果・考察】検討の結果、LLB 触媒がエポキシ化反応を促進することを見いだした。更にアキラルなホスフィンオキシドの添加が、更なる触媒活性の向上に重要であることがわかった。中でもトリス-2,4,6-トリメトキシフェニルホスフィンオキシドを用いた際に、高収率、高いエナンチオ選択性にて *gem*-2-置換エポキシドを得ることに成功した²。本反応は、様々なメチルケトン類に適用可能であり、極めて高い基質一般性が確認されている。得られた光学活性 *gem*-2-置換エポキシドは、更に LLB 触媒により速度論的分割による不斉増殖を受け、非常に高い光学純度にてオキシタン環に環拡大されることも見い出した³。



- 1) Kakei, H.; Sone, T.; Sohtome, Y.; Matsunaga, S.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13410. 2) Sone, T.; Yamaguchi, A.; Matsunaga, S.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10078. 3) Sone, T.; Lu, G.; Matsunaga, S.; Shibasaki, M. *Submitted*.