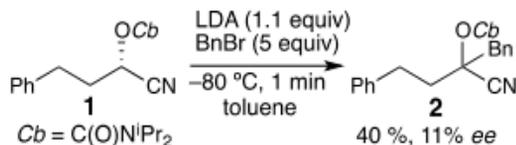


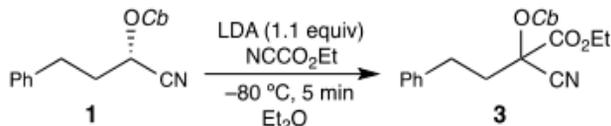
31V-pm04

キラル α -ニトリルカルバニオンの求電子剤による捕捉
佐々木 道子¹, ○竹川 友¹, 武田 敬¹ (¹広島大院医歯薬)

【目的】キラルカルバニオンと求電子剤との反応による炭素-炭素結合形成反応は、最も単純かつ有用な不斉合成法であるが、シアノ基のような共役性電子求引性基の隣接位にキラルカルバニオンを発生させた後求電子剤で捕捉することは不可能と考えられてきた。しかし最近われわれは、カルバモイル基を有するシアノヒドリン誘導体 **1** をベンジルプロマイド存在下、LDA で処理すると最大 11% ee でベンジル化体 **2** が得られることを見出した (*Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 3061–3064)。このことからより反応性の高い求電子剤を用いれば、キラル α -ニトリルカルバニオンをラセミ化することなく捕捉できるのではないかと考え検討することにした。



【実験・結果】**1** を Et_2O 中 1 当量のシアノギ酸エチル存在下、 -80°C において LDA で処理したところ、エステル化体 **3** が 76%, 26% ee で得られた。またシアノギ酸エチルを 4 当量に増やした場合、不斉収率は 46%まで向上した、このことからカルバニオンとシアノギ酸エチルとの反応速度はラセミ化のそれと同程度のタイムスケールと考えられる。現在、他の求電子剤、シアノヒドリンの保護基について検討中である。



NCCO ₂ Et	3		1	
	yield (%)	ee (%)	yield (%)	ee (%)
1 equiv	76	26	0	–
4 equiv	41	46	53	100