

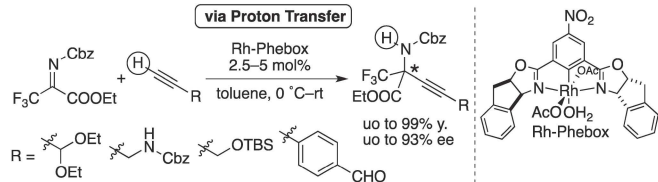
30K-pm05

α -ケトイミノエステルの直接的触媒的不斉アルキニル化反応の開発

○森崎 一宏¹, 澤 真尚¹, 野間口 順哉¹, 森本 浩之¹, 竹内 洋介², 真島 和志², 大嶋 孝志¹ (¹九大院薬, ²阪大院基礎工)

【目的】 α 位不斉四置換炭素含有の非天然アミノ酸誘導体が合成可能な α -ケトイミノエステルへの不斉アルキニル化反応は、これまで当量以上の金属を用いる反応に限られていた¹。我々は先の年会にて、Rh-Phebox 錯体²がトリフルオロロピルビン酸エステル由来のイミンの直接的な不斉アルキニル化反応の有効な触媒であることを報告した³。今回は、条件の最適化と基質一般性の拡大を行った。

【方法・結果】芳香族置換のアルキンは室温で、脂肪族置換のアルキンは活性種であるアセチリドを形成させてから低温で反応を行うことで高収率かつ高エナンチオ選択的な反応を達成した。また、本反応は他の条件では共存が困難であると考えられるアルデヒドなどの種々の官能基が共存可能であった。また、得られた α 位2置換アミノ酸誘導体の変換反応にも成功した。



¹ Zhang, X. et al. *Chem. Commun.* 2011, 47, 5587. ² Ohshima, T.; Mashima, K. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 6296. ³ 日本薬学会第 132 年会 30E08-am06