

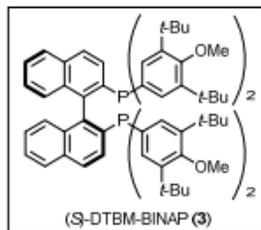
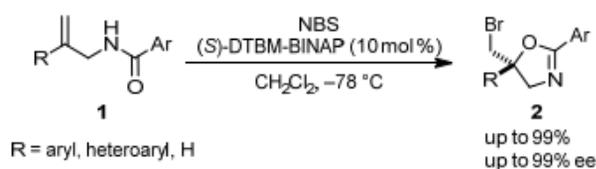
28C-am06S

キラルピスホスフィンを用いた触媒的不斉プロモ環化反応

○小野 裕美¹, 久保田 愛乃¹, 川戸 勇士¹, 江上 寛通¹, 濱島 義隆¹ (¹静岡県大薬)

【目的】求電子的ハロゲン化によるオレフィンの二官能基化反応は、合成化学的に大変有用な反応であり、近年、キラル有機触媒を利用する様々な不斉反応へと展開されている。当研究室においても、シンコナルカロイドを触媒とする不斉プロモラクトン化反応の開発に成功している¹⁾。当該反応のさらなる発展においては、より高い触媒活性と広範な基質一般性を備えた新規反応の開発が望ましい。

【方法及び結果】種々の Lewis 塩基触媒存在下、アリルアミド **1** に対して NBS によるプロモ環化反応を検討したところ、不斉リン触媒がプロモ化剤の活性化と高いエナンチオ選択性の発現に有効であることを見出し、(*S*)-DTBM-BINAP (**3**) を触媒に用いることで、種々のアリルアミド **1** に対して目的環化体 **2** を最高 99% 収率、99% ee で得ることに成功した。**2** は簡便な変換を施すことで対応する様々な有用分子群へ誘導可能である。また、本反応は **3** が反応系中で部分的に酸化を受けて生じる **3-monoxide** が真の触媒活性種であると示唆されており、これら反応機構の詳細についても併せて発表する。



(1) K. Ikeuchi, S. Ido, S. Yoshimura, T. Asakawa, M. Inai, Y. Hamashima, T. Kan, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 6016.

(2) H. Ono, A. Kubota, Y. Kawato, H. Egami, Y. Hamashima, *submitted for publication*