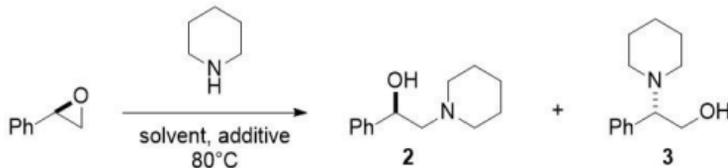
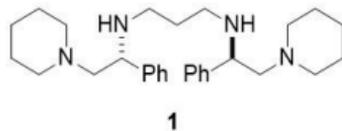


# 27PA-am005

ピペリジンによるスチレンオキシドの位置選択的開環反応  
川崎 みどり<sup>1</sup>, 〇白井 隆一<sup>1</sup> (<sup>1</sup>同志社女大薬)

【目的】キラルアミン (**1**) はエノラートイオンの不斉反応に極めて有用で、大スケールでの合成も報告されているが、合成第一工程の piperidine による styrene oxide の開環反応の位置選択性は低い。そこで反応溶媒、金属塩の効果について検証し、末端炭素原子上で選択的に反応する条件を探索する。



【結果】反応温度を80°Cに固定し、種々の条件で piperidine と styrene oxide を2時間反応させた。無溶媒、トルエン、アセトニトリル、THF、DMF等の非プロトン性溶媒中では、立体障害の少ない末端炭素上で置換反応を起こし、10:1以上の位置選択性で **3** を与えた。一方、エタノールや水などのプロトン性溶媒や、ルイス酸性の高い金属塩を添加すると位置選択性が大幅に低下した。Er(OTf)<sub>3</sub>の添加で Procopio らは末端炭素で開環すると報告しているが、本実験では異なる結果となった。

【考察】ブレンステッド酸、ルイス酸を問わず、styrene oxide の酸素が水素結合や強く配位し得る酸は、全てベンジル位側での置換反応の割合が増加した。立体障害よりも安定なカルボカチオン様の遷移状態が寄与したものと考えられる。