

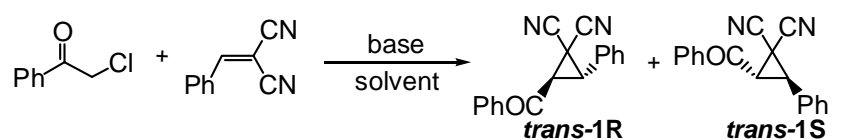
1C4b シンコナルカロイドを不斉源とした

触媒不斉シクロプロパン化反応の検討

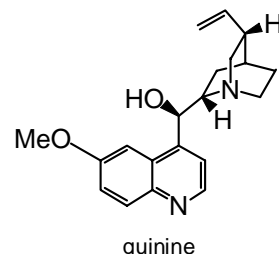
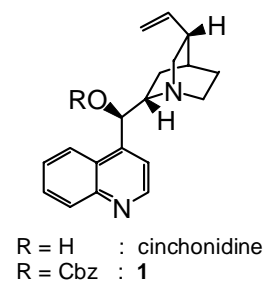
(広島大院理・広島大 QuLiS) 鈴木麻希・渡邊亜希人・小島聡志・大方勝男

シクロプロパン化合物はその著しく歪んだ構造のため反応性に富んでおり、合成中間体として広く用いられている。当研究室では、8-フェニルメントールおよび 8-フェニルメンチルアミンを不斉源としてジアステレオ選択的シクロプロパン化反応について報告してきたが、今回不斉プレンステッド塩基をメディエーターあるいは触媒として用いた反応を検討したので発表する。

クロロアセトフェノンとフェニルメチリデンマロノニトリルとのシクロプロパン化反応において Na_2CO_3 (excess) と 1,8-ジアザビシクロオクタン (20 mol%) を用いると 0 で反応が進行することが見出された。そこで、類似の橋頭窒素をもつシンコナルカロイドに着目し不斉反応を検討した。塩基としてキニン、溶媒として MeCN および DMF を用いたところ不斉が誘導されなかったが、溶媒として CH_2Cl_2 およびトルエンを用いたところそれぞれ 24, 30 %ee で生成物が得られた。塩基としてシンコニジンを用いた場合に若干の選択性の向上 (34 %ee) が見られた。また、シンコニジンに触媒量 (20 mol%) にして Na_2CO_3 (excess) とともに用いた場合 52 %ee となった。シンコニジンの水酸基の影響を調べるために誘導體 1 を合成し、同様に検討したが、エナンチオ選択比が低下する結果となった。そのことから、水酸基による水素結合効果が重要であると現在考えている。今後は、選択性向上のために、さらに別のシンコニジン誘導體の検討を行う予定である。



entry	base	solvent	temp	yield	enantiomeric ratio ¹⁾
1	quinine	MeCN	0	89%	53 : 47
2	quinine	DMF	0	46%	51 : 49
3	quinine	CH_2Cl_2	0	71%	62 : 38
4	quinine	Toluene	0	34%	65 : 35
5	cinchonidine	CH_2Cl_2	0	56%	67 : 33
6	cinchonidine, Na_2CO_3	MeCN	r.t.	64%	50 : 50
7	cinchonidine, Na_2CO_3	CH_2Cl_2	r.t.	65%	76 : 24
8	1	MeCN	0	45%	53 : 47
9	1	CH_2Cl_2	0	71%	54 : 46



1) Absolute stereochemistry has not yet been determined.