

## 2C3b

## 8-フェニルメンチルアミンをキラル補助基とした

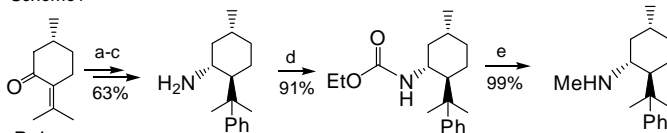
## ジアステレオ選択的シクロプロパン化反応の検討

(広島大院理・広島大 QuLis) 村上正晃・廣池恭子・

小島聡志・大方勝男.

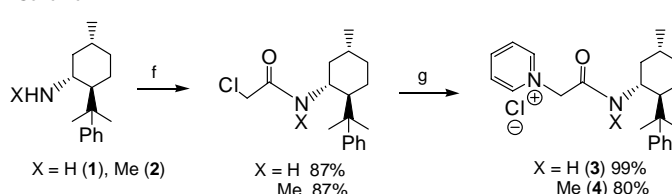
シクロプロパン化合物はその著しく歪んだ構造のため反応性に富んでおり、光学活性なものは農薬医薬中間体として有用であり、不斉合成も盛んに研究されている。以前、当研究室では8-phenylmenthyl基をキラル補助基とする  $\beta$ -ピリジニウム酢酸エステルと置換メチリデンマロノニトリルとの不斉シクロプロパン化反応を検討したが、今回は同様のアミドについて検討したので発表する。Scheme 1, 2 に示すように8-フェニルメンチルアミンおよびその誘

Scheme 1



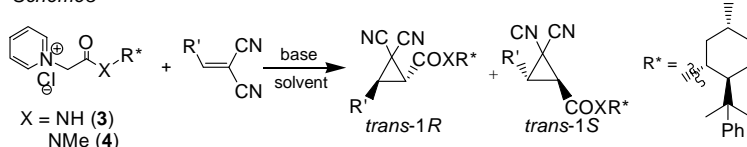
(a) i. PhMgBr, CuI, Et<sub>2</sub>O, -20 °C; ii. 2N-HCl; iii. KOH, EtOH, reflux; (b) NH<sub>2</sub>OH HCl, pyridine, EtOH, MS3A, reflux; (c) Na, EtOH, reflux; (d) EtOCOCl, pyridine, benzene, reflux; (e) LiAlH<sub>4</sub>, THF, reflux

Scheme 2



(f) ClCH<sub>2</sub>COCl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ether, reflux; (g) pyridine, reflux

Scheme 3



導体はプレゴンから合成し、それぞれのピリジニウム塩に誘導した。

これらを用いて不斉シクロプロパン化反応を行ったところエステルの場合と比べて立体化学が逆の生成物が優先して得られる結果となった。また NH のアミドと比べ N-Me のアミドの方が選択性が高い傾向にあった。

以上の結果より、エステルとアミドで立体化学が逆転したのは立体的な要因のためであると考えている。

Table 1

entry	R'	X	base	solvent	yield (%)	diastereomeric ratio 1R : 1S
1	<i>t</i> -Bu	O	NEt <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	99	86 : 14
2		NH	NEt <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CN	59	2 : 98
3		NMe	NEt <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CN	62	2 : 98
4	Ph	O	LiH	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	97	83 : 17
5		NH	NEt <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	86	62 : 38
6		NMe	NEt <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	99	34 : 66
7	4-Py	O	NEt <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	82	84 : 16
8		NH	NEt <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	52	47 : 53
9		NMe	NEt <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	80	26 : 74
10	2-ClPh	NH	NEt <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	quant.	36 : 64
11		NMe	NEt <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	93	17 : 83