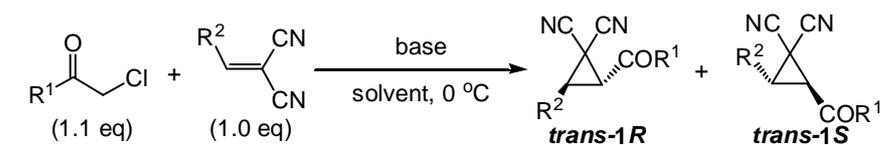


1F4b 水酸基をもつシンコナルカロイド誘導体を ブレンステッド塩基として用いた 触媒不斉シクロプロパン化反応の検討

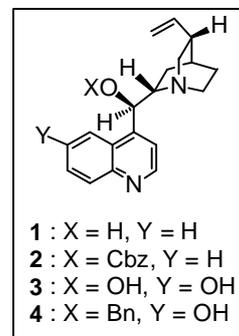
(広島大院理, 広島大 QuLiS) ○鈴木麻希, 小島聡志, 大方勝男

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キラル補助基にもつピリジニウムイリドを用いた高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。その触媒化を検討する過程において, キニンおよびシンコニジンがイリド機構ではなく不斉ブレンステッド塩基として反応を触媒することを見出し, 昨年の本シンポジウムにおいて予備的結果を発表した。今回は, 条件検討により選択性の向上を達成し, また他のシンコナルカロイド誘導体についても検討したので発表する。

触媒としてシンコニジン **1** (20 mol%), 塩基として Na₂CO₃(excess)を用いて toluene 中反応させたところ, 56%ee で目的物が得られた (entry 1)。触媒の量を減らす (1 mol%) と, 僅かではあるが選択性が向上した (entry 2, 62%ee)。また, 他の基質に応用したところ, 収率が低下する例もあったが, 同程度以上の選択性が見られた (entry 3, 4)。また, 水酸基を有しないシンコニジン誘導体 **2** を用いると, 選択性が低下した (entry 5, 10%ee)。このことから, 不斉の発現にはシンコニジンの水酸基の影響が重要であると考えた。そこで, 水酸基を2つもつキニン誘導体 **3** を用いて反応を行ったが, この場合も選択性が低かった (entry 6, 2%ee)。さらに, イソキノリン環にのみ水酸基をもつキニン誘導体 **4** (20 mol%) を用いて反応させたところ, 選択性が逆転した (entry 7, 52%ee)。



entry	R ¹	R ²	base	solvent	yield	enantiomeric ratio ¹⁾
1	Ph	Ph	1 (0.2 eq), Na ₂ CO ₃ (2.0 eq)	toluene	78%	78 : 22
2	Ph	Ph	1 (0.01 eq), Na ₂ CO ₃ (2.0 eq)	toluene	73%	81 : 19
3	Ph	<i>t</i> -Bu	1 (0.2 eq), Na ₂ CO ₃ (2.0 eq)	toluene	27%	83 : 17
4	2-ClPh	<i>t</i> -Bu	1 (0.2 eq), Na ₂ CO ₃ (2.0 eq)	toluene	71%	88 : 13
5	Ph	Ph	2 (1.1 eq)	CH ₂ Cl ₂	71%	55 : 45
6	Ph	Ph	3 (0.2 eq), Na ₂ CO ₃ (2.0 eq)	CH ₂ Cl ₂	50%	51 : 49
7	Ph	Ph	4 (0.2 eq), Na ₂ CO ₃ (2.0 eq)	toluene	51%	24 : 76



1) Absolute stereochemistry has not yet been determined.