

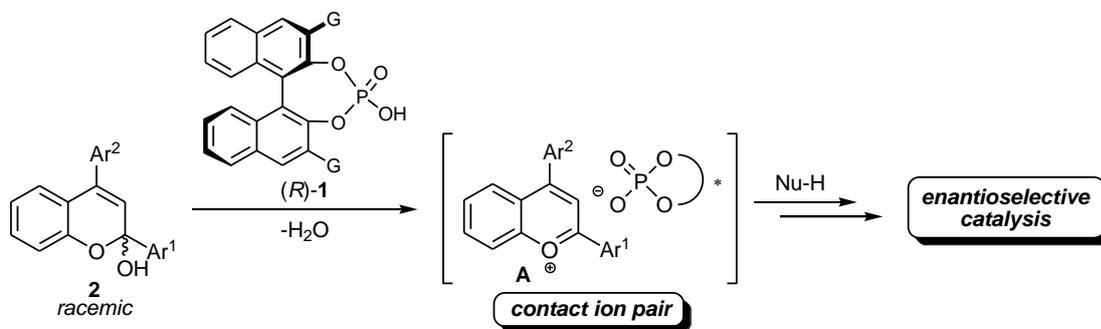
キラルブレinstテッド酸触媒を用いた ベンゾピリリウムイオンを鍵中間体とする不斉 1,4-還元反応

東北大院理

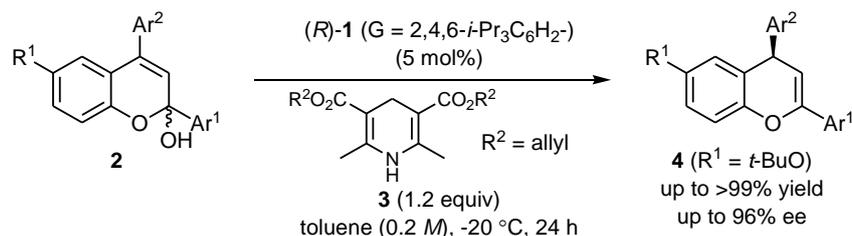
○山中 卓人・戸田 泰徳・寺田 眞浩

【序】1-ベンゾピリリウムイオンは芳香族性を有する安定カチオンである。これまでに、ベンゾピリリウムイオンを鍵中間体とする 1,2-不斉ビニル化反応が報告されている¹。しかしながら、ベンゾピリリウムイオンを不斉触媒反応へ応用した例は未だ限られており挑戦的な研究課題となっている。今回我々は、ピナフトール由来のリン酸 **1** をキラルブレinstテッド酸触媒として用い、ベンゾピリリウムイオンを活性中間体とする不斉還元反応を試みた。

ヘミアセタール **2** は、酸触媒存在下、脱ヒドロキシ化反応が進行し、ベンゾピリリウムイオン **A** が生成すると考えられる。この際、ラセミ体のヘミアセタール **2** は、その立体化学を消失し、アキラルな活性中間体 **A** となるが、キラルリン酸(*R*)-**1** に由来する光学活性な共役塩基との接触イオン対を形成すると期待される。このイオン対と種々の求核剤(Nu-H)との反応において、光学活性な共役塩基によって誘起されるエナンチオ選択的な触媒反応系の開発を試みた。求核剤としてヒドリド供給源となる Hantzsch エステルを用いたところ、1,4-選択的に還元反応が進行し、高いエナンチオ選択性で生成物を得ることに初めて成功した。



【結果】反応は 5 mol%のキラルリン酸触媒(*R*)-**1** 存在下、ヘミアセタール **2** と 1.2 当量の Hantzsch エステル **3** を用い、トルエン溶媒中、-20 °C で攪拌して行った。6 位の置換基(R¹)のエナンチオ選択性に対する影響は大きく、検討の結果、*t*-BuO 基の際に良好なエナンチオ選択性で 1,4-還元体 **4** が唯一の生成物として得られることを明らかにした。



(1) Moquist, P. N.; Kodama, T.; Schaus, S. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 7096-7100.