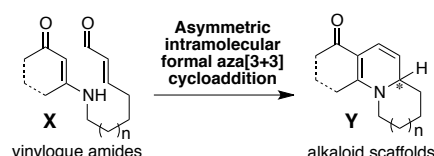




アミン有機分子触媒を用いる 不斉形式的分子内アザ[3+3]環化付加反応 Asymmetric Intramolecular Formal Aza[3+3]cycloaddition Using Amino Organocatalyst

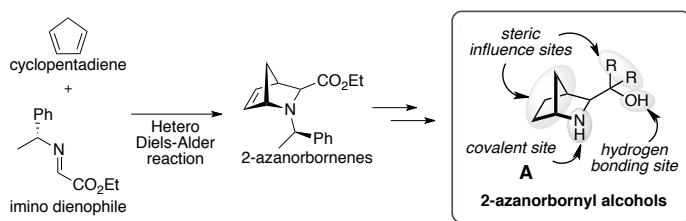
渡邊空雅¹・関 千草²・ズベダベガム²・奥山祐子³・権 垠相⁴・上井幸司²・常盤峻士⁵・
常盤 傑⁵・竹下光弘⁵・中野博人² (室蘭工大理工¹・室蘭工大院工²・東北医薬大薬³・
東北大院理巨大研セ⁴・ときわ会⁵)

医薬品をはじめとする生物活性物質にはアルカロイド骨格を持つ化合物が多く存在する。その骨格の合成法の一つであるビニローグアミド類 **X** を用いる分子内形式的アザ[3+3]環化付加反応は、多環状アルカロイド骨格 **Y** を一工程で構築することのできる有用な反応である (Scheme 1)¹⁾。このことから、有機分子触媒を用いる本不斉反応の開発には大変意義がある。しかしながらこれまで、本反応を良好な収率と立体選択性で進行させることのできる有機分子触媒の報告例はほとんどない。



Scheme 1

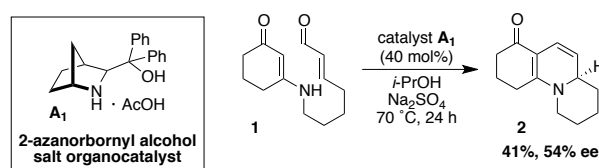
アミノアルコール類は様々な反応において優れた不斉触媒活性を示す多点認識型有機分子触媒として機能する²⁾。その中でも、シクロペンタジエンとイミノジエノフィルとのヘテロディールス・アルダー反応の生成物である 2-アザノルボルネンから誘導される 2-アザノルボルニルアルコール **A** は、立体的に嵩高いカゴ型構造を有しており、また立体制御部位、水素結合部位、さらにイミニウム形成部位を持つことから、不斉分子内アザ[3+3]環化付加反応において良好な不斉触媒活性を示すことが期待される (Scheme 2)²⁾。



Scheme 2

本研究では、2-アザノルボルニルアルコール類 **A** を不斉有機分子触媒として用いるビニローグアミド **X** の不斉分子内形式的アザ[3+3]環化付加反応を検討した (Scheme 1)。

その結果、化合物 **A** の有機酸塩触媒 **A₁** を用いたビニローグアミド **1** の本反応において、目的とするキラルな三環性アルカロイド **2** を 42% の化学収率と 54% ee のエナンチオ選択性で得ることができた。この反応および様々なビニローグアミド類 **X** を用いた本反応の結果の詳細について報告する (Scheme 3)。



Scheme 3

<参考文献>

- 1) A. Gerasyuto, R. P. Hsung, N. Sydorenko, B. Slafer, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 11, 4248-4256.
- 2) R. Togashi, M. Chennapuram, C. Seki, Y. Okuyama, E. Kwon, K. Uwai, M. Tokiwa, M. Takeshita, H. Nakano, *Eur. J. Org. Chem.*, **2019**, *24*, 3882-3889.

発表者紹介

氏名 渡邊 空雅 (わたなべ くうが)
所属 室蘭工業大学理工学部
学年 学部4年
研究室 有機合成化学研究室

