

α -イソシアノアセトニトリルによるケトン類への反応によるキラルオキサゾリン合成

(名工大院工) ○加藤 達也・安川 直樹・中村 修一

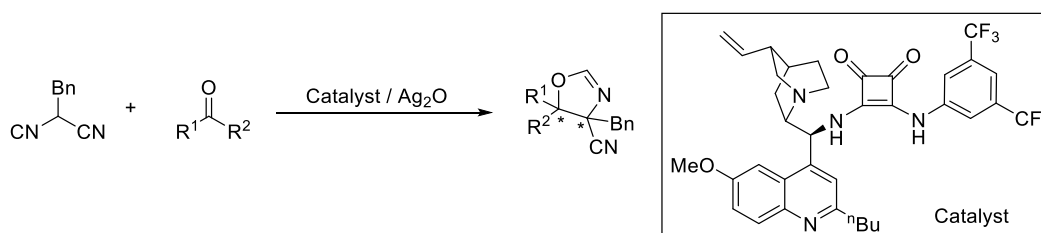
Synthesis of chiral oxazolines from the reaction of α -isocyanoacetone nitriles with ketones (¹Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology) ○Tatsuya Kato, Naoki Yasukawa, Shuichi Nakamura

Chiral oxazolines have been recognized as an important backbone in various natural products. Recently various synthetic methods for chiral oxazolines using isocyanides have been developed, however, the reaction using non-activated ketones is limited. Herein we report a high yield and high enantioselective synthesis of chiral oxazolines with consecutive tetrasubstituted chiral carbons with ketones using chiral squaramide catalysts derived from cinchona alkaloids. The reaction of α -benzylisocyanoacetone nitrile with acetophenone using catalyst (10 mol%) and Ag₂O (5 mol%) in *p*-xylene at 25 °C afforded corresponding oxazolines in 95% yield with 86:14 dr, 92:8 er. This catalytic system applies to the reaction using various ketones.

Keywords: *Asymmetric synthesis; Chiral oxazoline; Non-activated ketones; α -Isocyanoacetone nitrile*

キラルオキサゾリンは様々な天然物に含まれる重要な構造である。近年、イソシアニドを用いたキラルオキサゾリンの合成手法は精力的に研究されているが、不活性なケトンを用いた反応では、利用可能な求核剤に制限があったり。本研究では、シンコナアルカロイド由来のスクアラミド触媒を用いることで、ケトン類に対する連続四置換不斉炭素を有するキラルオキサゾリンを高収率・高立体選択的に合成することに成功した。

実際に、 α -ベンジルイソシアノアセトニトリルとアセトフェノンの反応を、*p*-キシレン中、触媒 10 mol%、酸化銀 5 mol%存在下で行った場合、目的のオキサゾリンが 95%収率、86:14 dr、92:8 er で得られた。



- 1) a) R. de la Campa, I. Ortín, D. J. Dixon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 4895; b) P. Martínez-Pardo, G. Blay, M. C. Muñoz, J. R. Pedro, A. Sanz-Marco, C. Vila, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 2862.