

## オキシインドール型磁気異方性試薬によるキラル 1 級アミンの絶対配置決定

(東邦大理<sup>1</sup>・東邦大複合物性研究セ<sup>2</sup>・千葉工大工<sup>3</sup>) ○木村 亮介<sup>1</sup>・池田 茉莉<sup>3</sup>・幅田 揚一<sup>1,2</sup>・桑原 俊介<sup>1,2</sup>

Oxindole-type chiral derivatizing reagents for stereochemical assignments of primary amines (<sup>1</sup>Department of Chemistry and <sup>2</sup>Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University, <sup>3</sup>Department of Chemistry, Education Center, Chiba Institute of Technology) ○Ryosuke Kimura,<sup>1</sup> Mari Ikeda,<sup>3</sup> Yoichi Habata<sup>1,2</sup>, Shunsuke Kuwahara<sup>1,2</sup>

A convenient method for determining the absolute configuration of chiral alcohols is to use a chiral derivatizing agent (CDA)<sup>1)</sup>. Usually, a chiral alcohol is converted into diastereomers by the CDA, and the differences in the chemical shifts ( $\Delta\delta_{RS}$ ) of the diastereomers in <sup>1</sup>H NMR are compared. However, when this method is applied to chiral amines, the  $\Delta\delta_{RS}$  value becomes small due to the presence of conformers, and the absolute configuration determination may become a problem. Recently, we designed new oxyindole derivatives, (*S*)- and (*R*)-**1**, for the absolute configuration determination of chiral amines. (*S*)- and (*R*)-**1** were connected with (*R*)-**2** to yield the conjugates (*S,R*)-**3** and (*R,R*)-**3** in quantitative yield, respectively. <sup>1</sup>H NMR measurements of (*S,R*)-**3** and (*R,R*)-**3** showed that the ethyl group in (*R,R*)-**3** and the methyl group in (*S,R*)-**3** were high field shifted due to anisotropy effects by the indole ring. Application to various primary amines will also be reported.

Keywords : Chiral derivatizing agent; Determination of the absolute configuration; Chiral primary amine; Oxindole

キラルアルコールの簡便な絶対配置の決定法として、磁気異方性試薬を用いる方法がある<sup>1)</sup>。これはアルコールに磁気異方性試薬を連結させ、生成した2種類のジアステレオマーの<sup>1</sup>H NMR スペクトルを解析することにより絶対配置を決定する方法である。しかしこの方法をキラルアミンに適用した場合、配座異性体の存在により化学シフト差が小さくなり、絶対配置決定の問題になることがある。本研究ではキラルアミンの簡便な絶対配置決定を目指し、新規オキシインドール誘導体(*S*)-、(*R*)-**1**を合成した(図1)。キラルアミン(*R*)-**2**と(*S*)-**1**および(*R*)-**1**を炭酸カリウム存在下 THF 中で混合し、連結体(*S,R*)-**3**と(*R,R*)-**3**を定量的に得た。<sup>1</sup>H NMRを測定したところ、インドール環に由来する磁気異方性効果で(*R,R*)-**3**ではエチル基が、(*S,R*)-**3**ではメチル基が大きく高磁場シフトした。種々のキラル1級アミンへの適用も報告する。

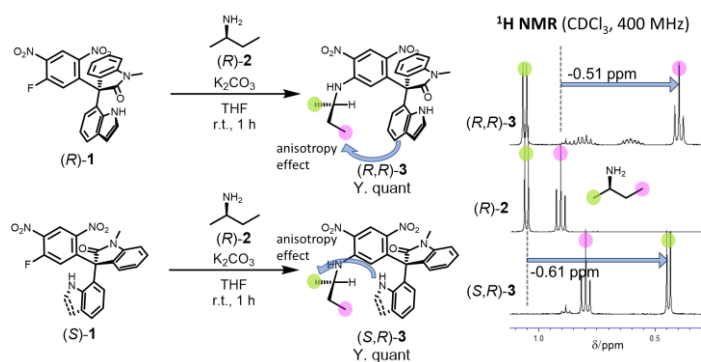


図1. オキシインドール誘導体(**1**)によるキラルアミン類の絶対配置決定

1) Seco, J. M.; Quinoa, E.; Riguera, R. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 17.