

ブロモプロピニルベンゼン誘導体と 3 級アルコールの連結反応の検討

(東邦大理¹・東邦大複合物性研究セ²・千葉工大工³) ○松本 将明¹・堀田 拓希¹・池田 茉莉³・幅田 揚一^{1,2}・桑原 俊介^{1,2}

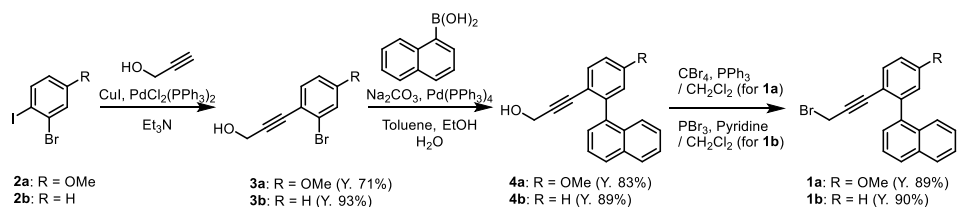
Coupling reaction between bromopropynylbenzene derivatives and tertiary alcohols
(¹Department of Chemistry and ²Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University, ³Department of Chemistry, Education Center, Chiba Institute of Technology)
○Masaaki Matsumoto,¹ Hiroki Horita,¹ Mari Ikeda,³ Shunsuke Kuwahara,^{1,2} Yoichi Habata^{1,2}

The development of practical methods to determine the absolute configuration of chiral compounds is important in the fields of chemistry and pharmacology. In some cases, derivatization methods may be employed for this purpose. However, tertiary alcohols often pose a significant challenge for the derivatization due to their steric hindrance.

We design a novel bromopropynylbenzene derivative (**1a**). We expected that (i) **1a** would couple readily with chiral tertiary alcohols, (ii) information on the absolute configurations of the alcohols would be transcribed into a spatial arrangement of propynylbenzene and naphthalene units which is detected directly by the CD method. We synthesized **1a** from methoxybenzene derivative (**2a**). The coupling reaction of **1a** with tertiary alcohols will also be reported.

Keywords : Chiral tertiary alcohols; Determination of absolute configuration; CD spectrum

三級アルコールは立体障害が大きいので、絶対配置決定のための誘導体化が困難である場合が多い。例えば、キラル二級アルコールの絶対配置決定で汎用される絶対配置決定試薬をキラル三級アルコールへ適用した報告があるが、連結反応の収率が 10%程度と低いことに課題が残っている^[1]。そこで本研究ではキラル三級アルコールと容易に反応すると考えられる新規ブロモプロピニルベンゼン誘導体 (**1a**) を設計した。**1a** を三級アルコールに連結することにより、キラリティーの情報がオルト位のナフチル基のねじれに伝播する。そのねじれを CD スペクトルで検出することで絶対配置を決定できると考えた。**1a** の合成はスキーム 1 に従って行った。メトキシベンゼン誘導体 (**2a**) とプロパルギルアルコールの菌頭カップリングの後、1-ナフチルボロン酸との鈴木-宮浦カップリング反応によりアルコール (**4a**) を合成した。**4a** の構造は X 線結晶構造解析から確認した。**4a** を臭素化し、目的の **1a** を合成した。**1a** および同様の方法で合成した **1b** と三級アルコールとの連結反応についても報告する。



スキーム 1.

[1] Takahashi, H.; Kato, N.; Iwashima, M.; Iguchi, K. *Chem. Lett.*, **1999**, 28, 1181-1182.