

2-イミノプロパルギルアルコールの異性化反応における化学選択性の触媒制御

(千葉工大工¹ 千葉工大院工²) ○吉川 優翔¹・若菜 倫弥²・原口 亮介¹

Catalyst-Controlled Chemodivergence in Isomerization of 2-Imino Propargyl Alcohols
(¹Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology, ²Graduate School of Engineering, Chiba Institute of Technology) ○Yuto Yoshikawa,¹ Tomoya Wakana,² Ryosuke Haraguchi¹

The chemodivergent reaction can produce different products from a single molecule. Such reactions can rapidly expand chemical space, and the development of methods for switching chemoselectivity has been gaining attention in the field of organic syn

thetic chemistry in recent years. There have been numerous reports on switching chemoselectivity by temperature, solvents or reagents used in stoichiometric quantities whereas there are still a few reports in which switching chemoselectivity was achieved only by changing the catalyst used.

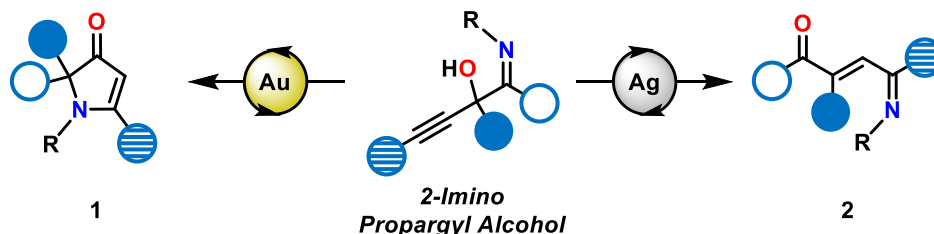
Herein, we achieved catalyst-controlled chemodivergence in isomerization of 2-imino propargyl alcohols (Scheme 1). These reactions allow the synthesis of pyrroline-4-ones **1** and 1,4-ketoimines **2** with complete selectivity only by using different Lewis acid catalysts. We will discuss the proposed reaction mechanisms of the reactions, the effect of catalysts on the chemoselectivity, and the substrate scope of this chemodivergent reaction.

Keywords : Chemoselectivity; Switching; Isomerization; Catalyst-Controlled

同一分子内に複数ある官能基をそれぞれ化学選択的に変換するケモダイバージェント反応は、同一分子から異なる生成物を作り分けることが可能である。このような反応はケミカルスペースを迅速に拡大できるため、化学選択性をスイッチングする手法の開発が、有機合成分野で近年注目を集めている。その化学選択性のスイッチングは、これまで溶媒や温度、量論量用いる反応剤で制御されてきたものが多く、触媒を変えるだけで化学選択性をスイッチングした例は少ない。¹⁾

今回我々は、2-イミノプロパルギルアルコールの異性化反応における化学選択性を触媒で制御することに成功した (Scheme 1)。本反応は、異なるルイス酸触媒を使い分けるだけで、ピロリン-4-オン **1** と 1,4-ケトイミン **2** を完全な選択性で合成することができる。本発表では、反応の推定メカニズムをはじめ、触媒による化学選択性の変化や基質適用範囲について詳述する。

Scheme 1. 触媒制御による2-イミノプロパルギルアルコールの異性化反応



1) I. P. Beletskaya, C. Nájera, M. Yus, *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, 49, 7101.