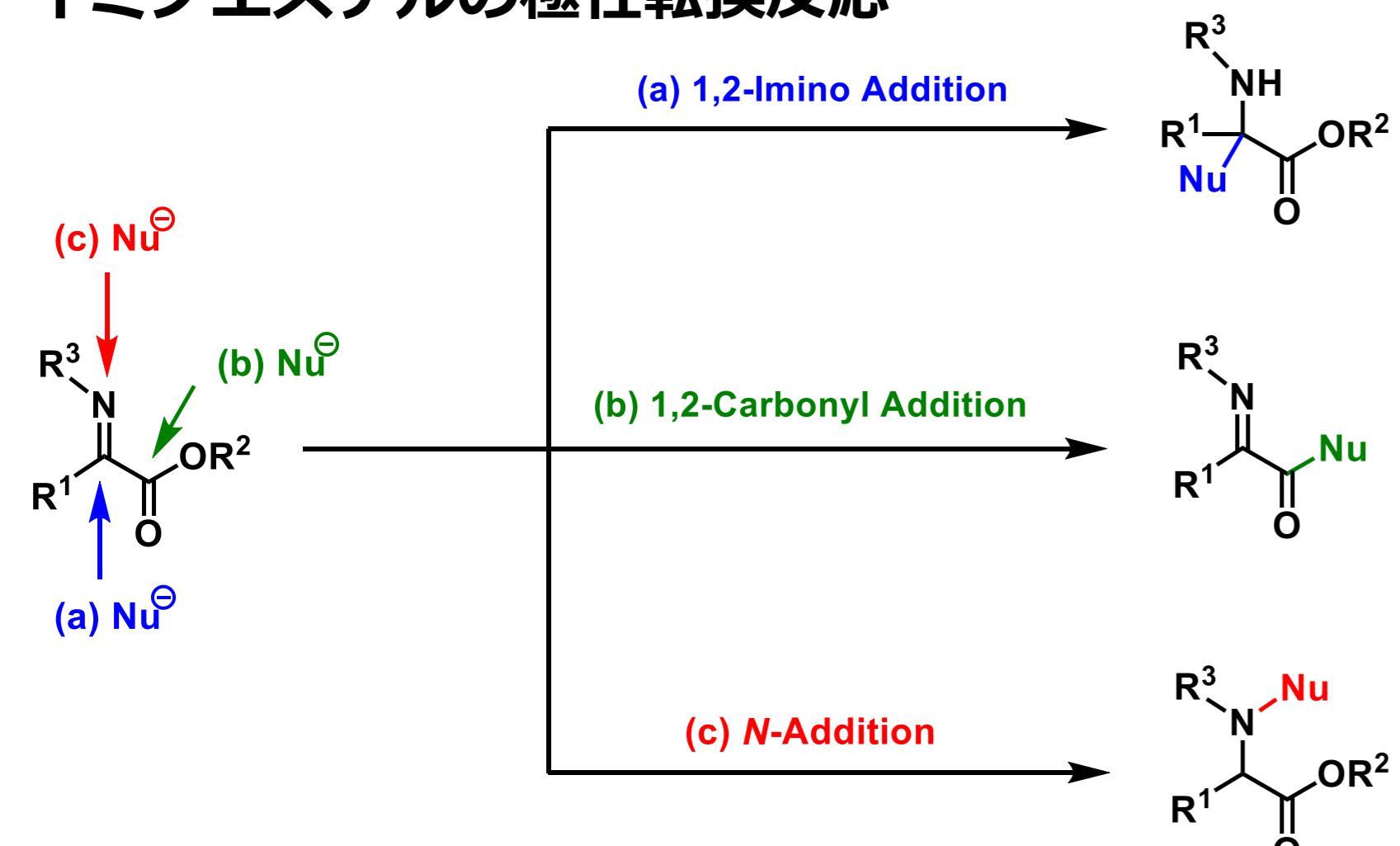


フローシステムを用いたN,N,C-トリアルキル α-アミノ酸エステルの合成

(三重大院工) 八谷 巖

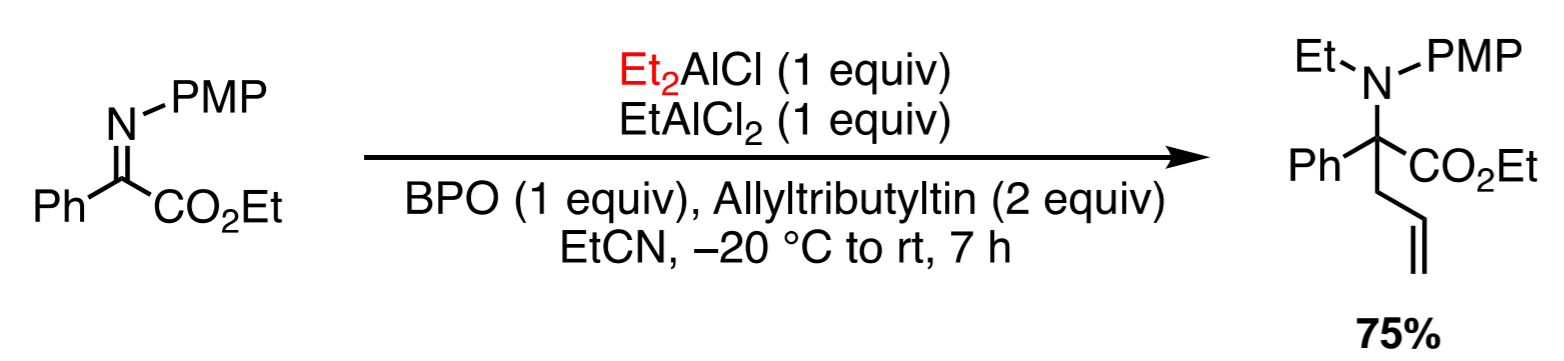


1. α-イミノエステルの極性転換反応



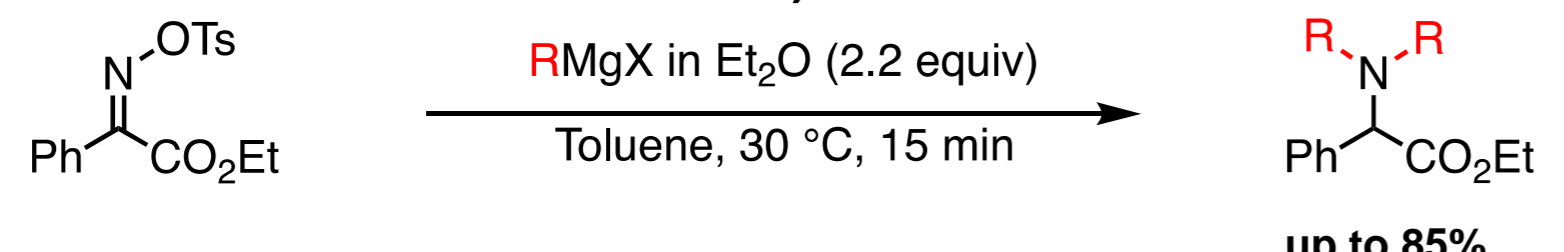
2. α-イミノエステルの極性転換反応

(1) α-イミノエステルのN-エチル化/酸化反応/ C-アリル化反応



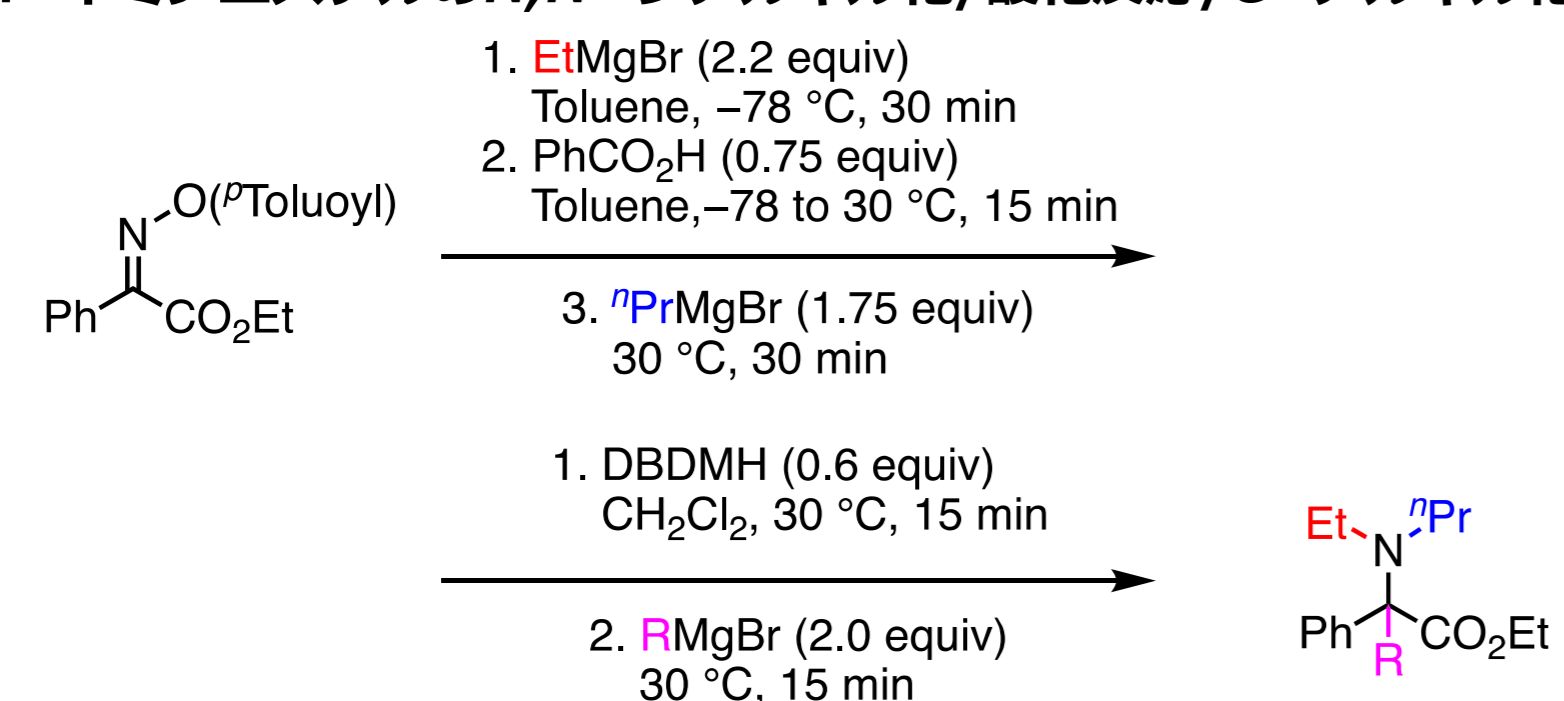
Y. Niwa, M. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3720.

(2) α-スルホキシイミノエステルのN,N-ジアルキル化反応



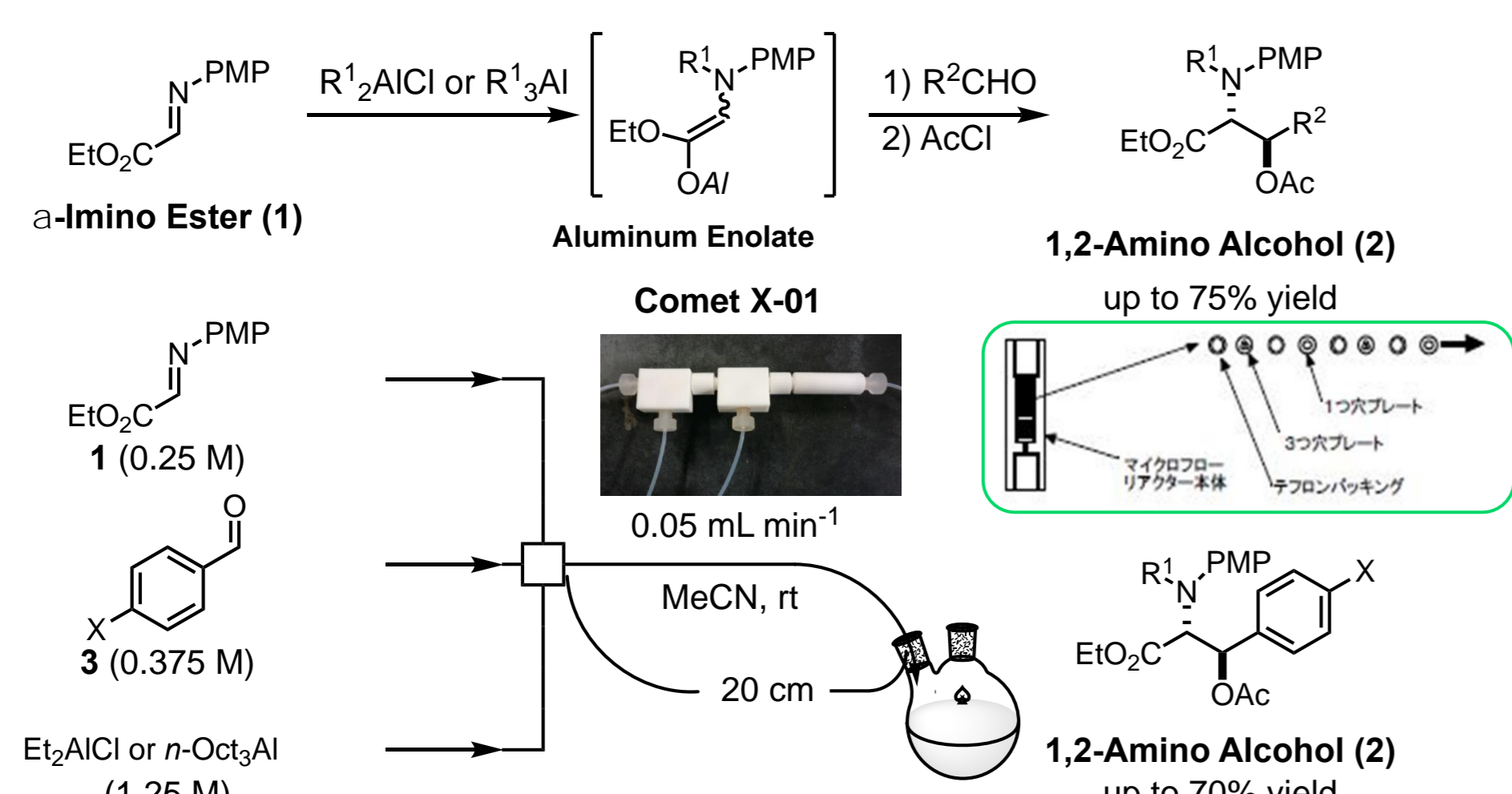
S. Hata, T. Maeda, M. Shimizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *86*, 1303.

(3) α-イミノエステルのN,N-ジアルキル化/酸化反応/C-アルキル化反応



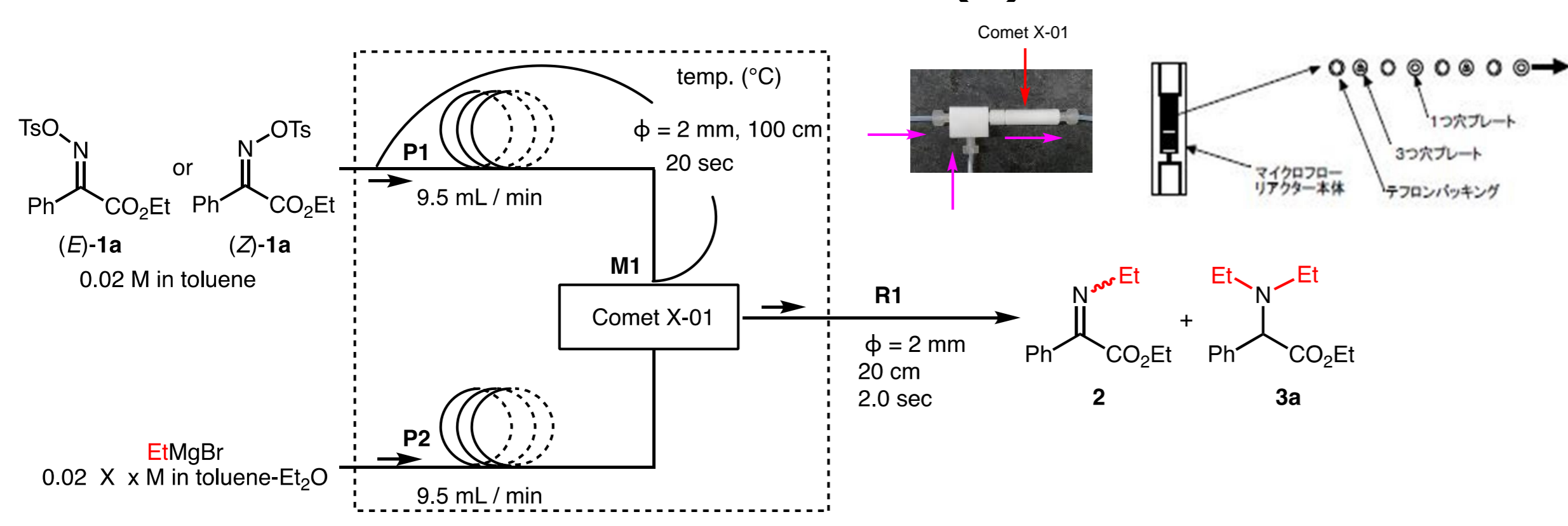
I. Mizota, T. Maeda, M. Shimizu, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 5793.

3. α-イミノエステルのタンデムN-アルキル化-付加反応



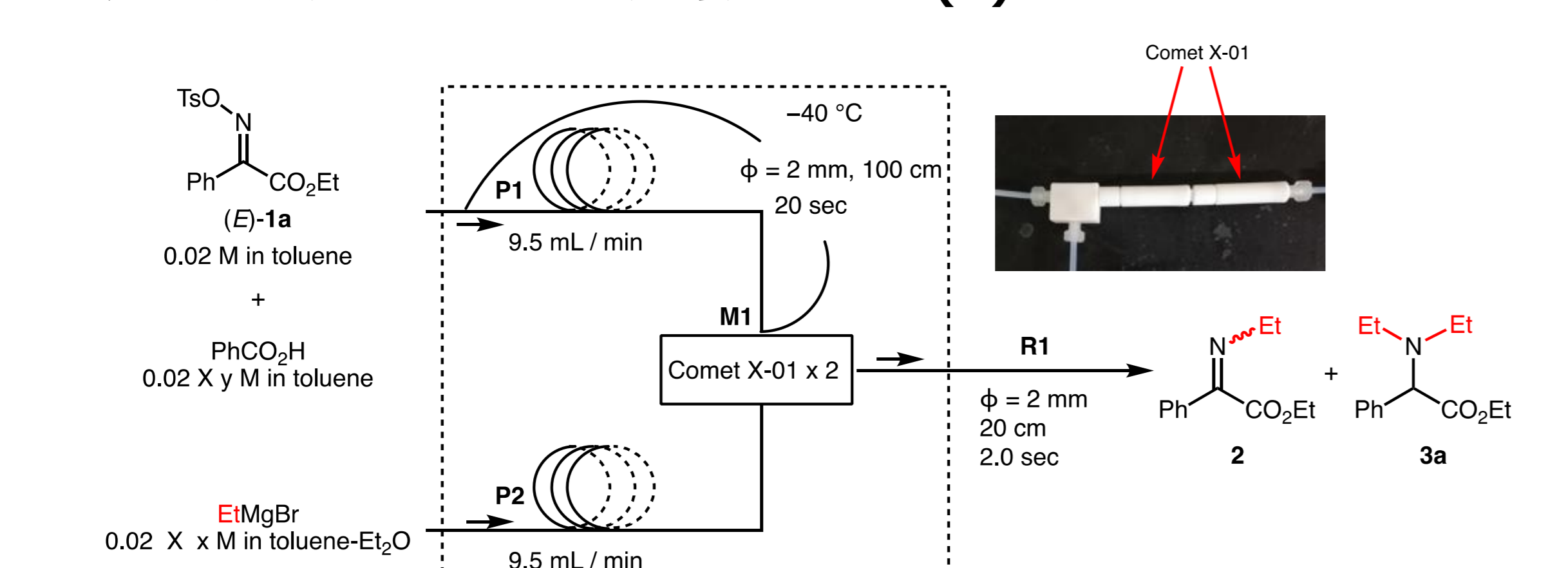
T. Sano, I. Mizota, M. Shimizu, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 995.

4. α-イミノエステルのN-モノアルキル化反応 (1)



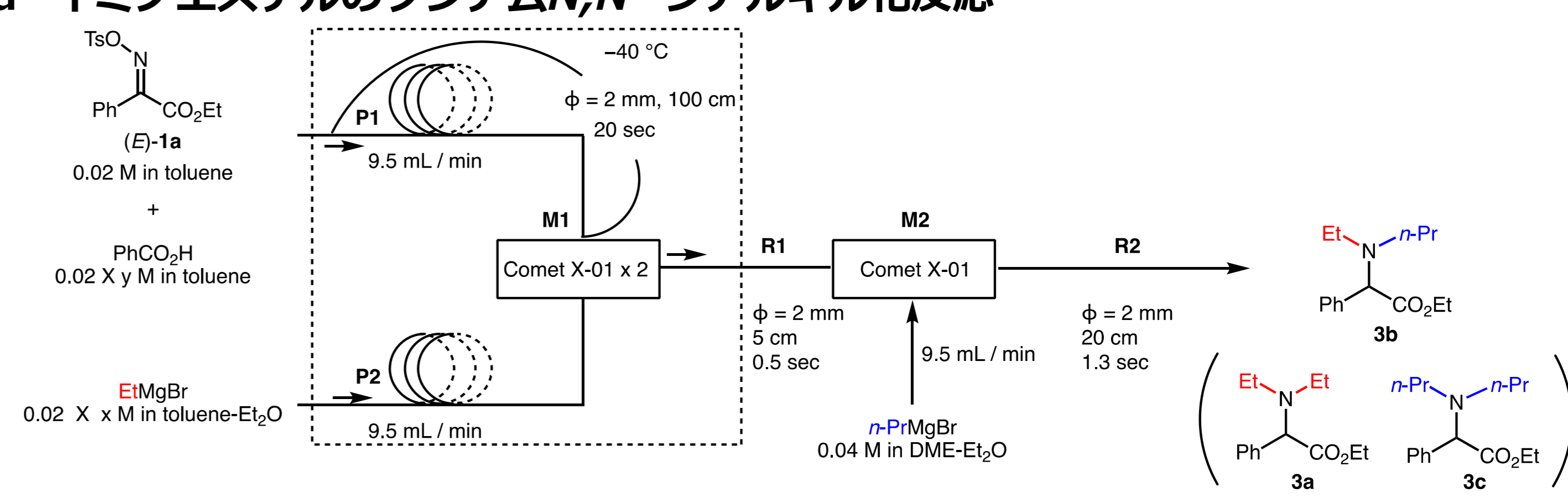
entry	E or Z	temp (°C)	EtMgBr (x equiv)	2 (%) (Z/E)	3a (%)	1a (%)
1	E	rt	1.0	37 (83/17)	18	16
2	E	0	1.0	34 (88/12)	4	12
3	E	-20	1.0	51 (92/8)	10	8
4	E	-40	1.0	58 (89/11)	6	9
5	E	-78	1.0	70 (90/10)	10	10
6	E	-40	1.2	56 (89/11)	5	9
7	E	-40	1.4	61 (91/9)	17	3
8	E	-40	1.6	49 (92/8)	22	1
9	E	-40	1.8	41 (93/7)	37	0
10	E	-40	2.0	23 (85/15)	40	0
11	Z	-40	1.0	0	3	90
12	Z	-40	2.0	0	4	95
13	Z	rt	2.2	0	41	52

5. α-イミノエステルのN-モノアルキル化反応 (2)



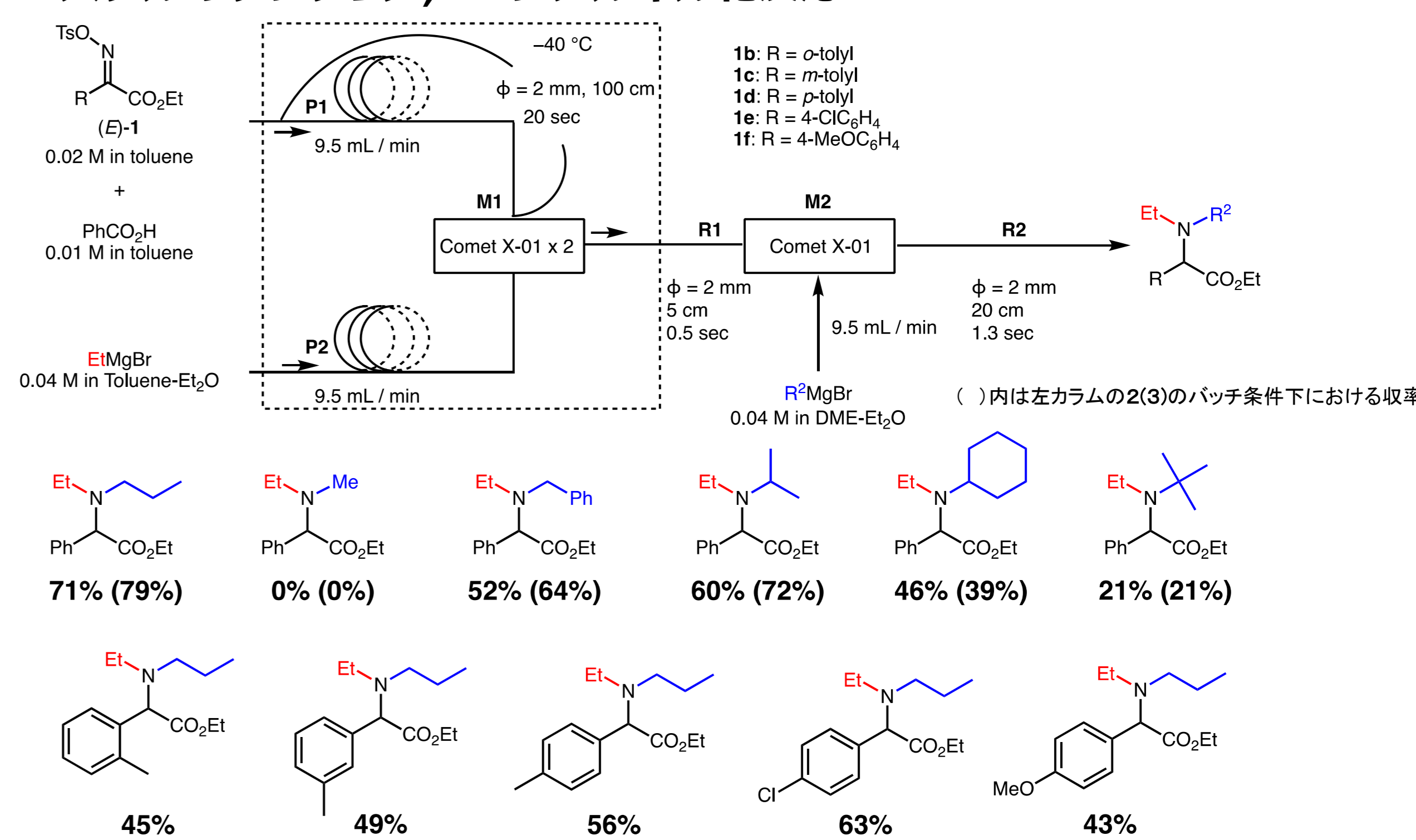
entry	EtMgBr (x equiv)	PhCO2H (y equiv)	2 (%) (Z/E)	3a (%)	(E)-1a (%)
1	1.0	-	56 (94/6)	8	13
2	1.2	-	67 (89/11)	12	0
3	1.4	-	60 (95/5)	20	0
4	1.6	-	57 (93/7)	22	0
5	1.8	-	48 (90/10)	30	0
6	2.0	-	40 (93/7)	38	0
7	1.2	0.5	36 (92/8)	3	27
8	1.4	0.5	44 (89/11)	4	23
9	2.0	0.5	69 (92/8)	15	0

6. α-イミノエステルのタンデムN,N-ジアルキル化反応

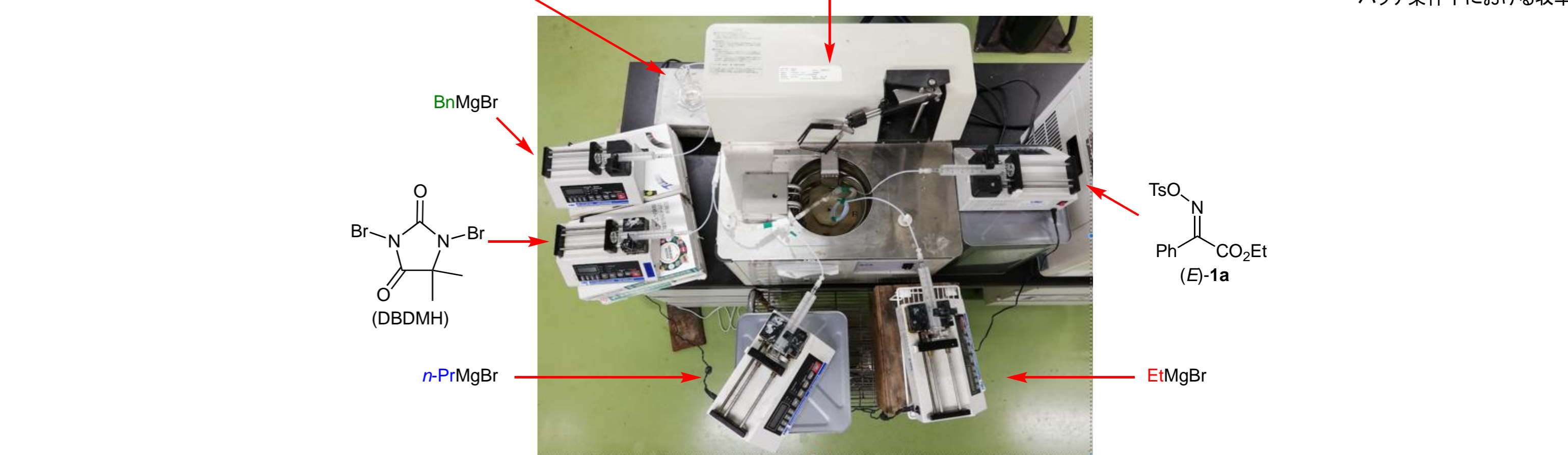
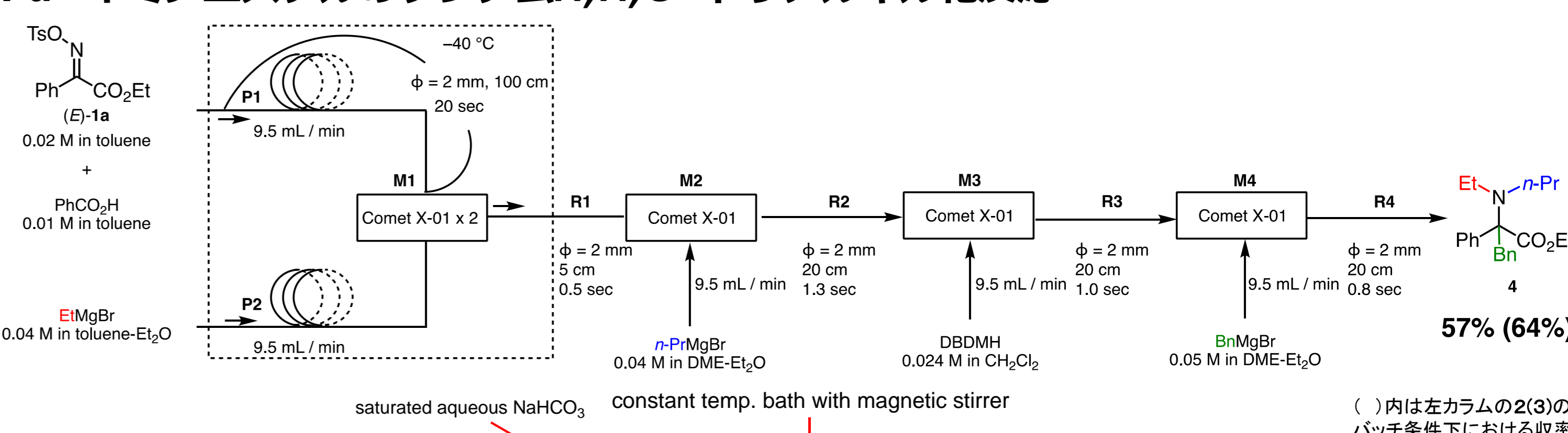


entry	EtMgBr (x equiv)	PhCO2H (y equiv)	3b (%)	3a (%)	3c (%)
1	1.6	0.5	49	5	4
2	1.8	0.5	62	12	3
3	2.0	0.5	71	6	0
4	2.2	0.5	58	10	6
5	2.0	1.0	50	7	13
6	2.0	0.7	57	15	0
7	2.0	0.6	61	9	5
8	2.0	0.4	65	9	0
9	2.0	0.3	61	16	1
10	2.5	1.0	63	8	5
11	2.5	1.5	54	12	14

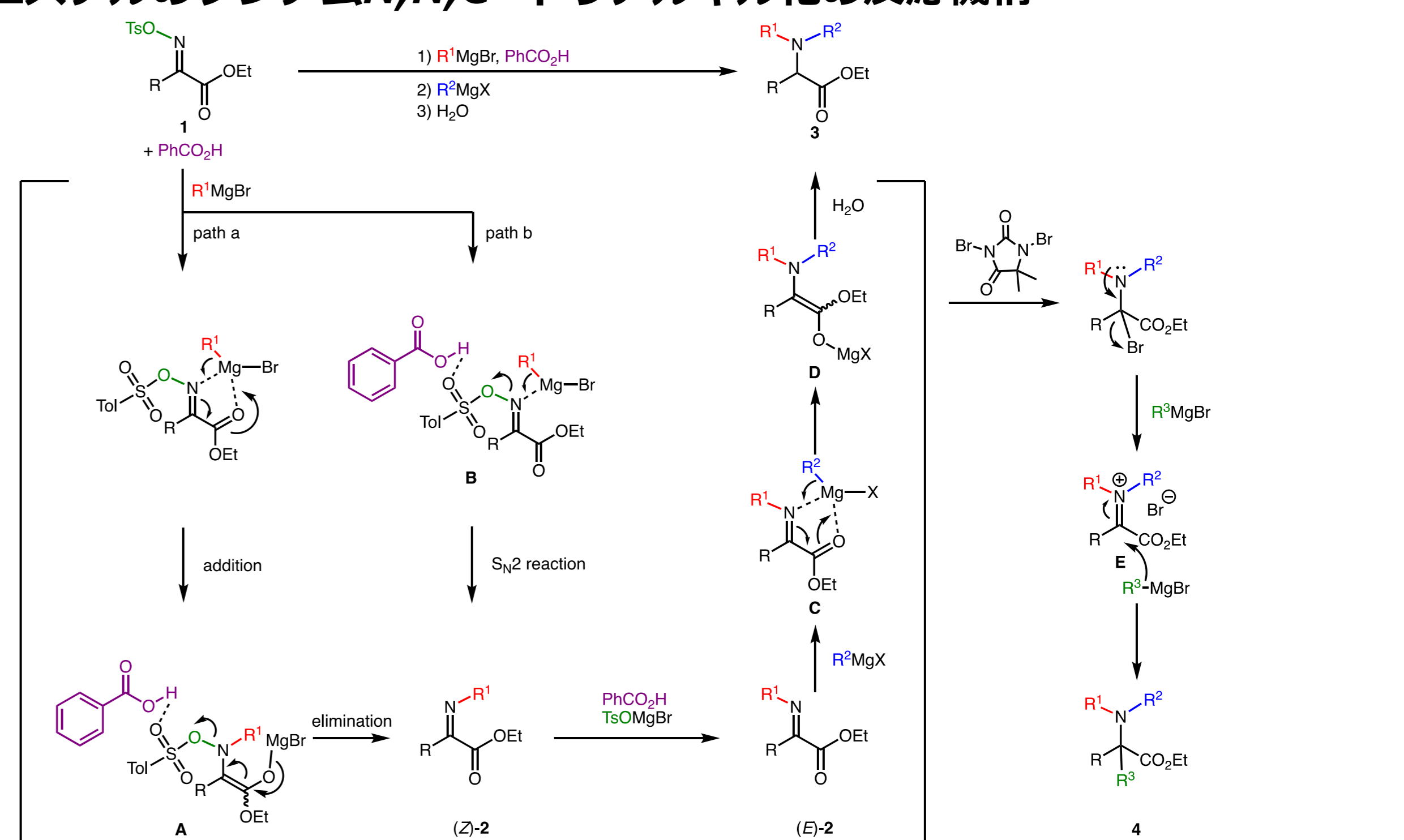
7. α-イミノエステルのタンデムN,N-ジアルキル化反応



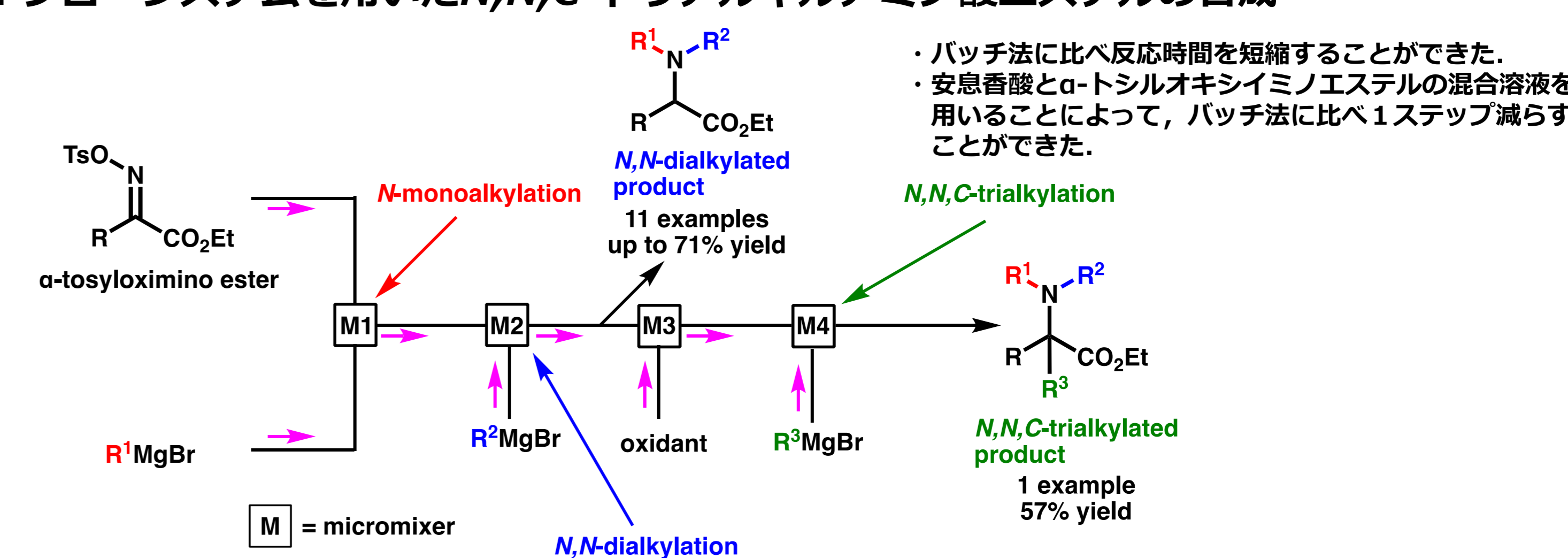
8. α-イミノエステルのタンデムN,N,C-トリアルキル化反応



9. α-イミノエステルのタンデムN,N,C-トリアルキル化の反応機構



10. フローシステムを用いたN,N,C-トリアルキルアミノ酸エステルの合成



K. Ota, S. Fukumoto, T. Iwase, I. Mizota, M. Shimizu, I. Hachiya, *Synlett* **2020**, *31*, in press.