

イリジウム触媒による α -ケトエステルおよび α -ジケトンのエナントチオ選択的アリル化反応

(青山学院大理工¹・島根大材エネ²) 鈴木 菜月¹・高橋 奏¹・後藤 祐汰¹・
宮下 和典¹・澤野 卓大²・○武内 亮¹

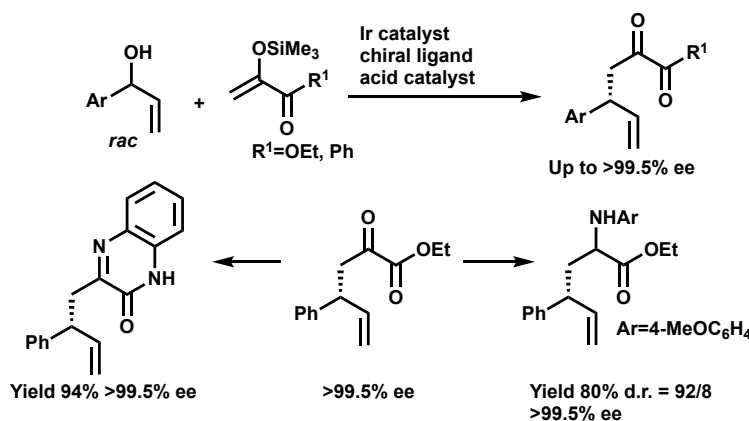
Iridium-Catalyzed Enantioselective Allylation of α -Ketoesters and α -Diketones

(¹ Faculty of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University, ² Faculty of Materials for Energy, Shimane University) Natsuki Suzuki,¹ Kana Takahashi,¹ Yuta Goto,¹ Kazunori Miyashita,¹ Takahiro Sawano,² Ryo Takeuchi¹

Enantioselective allylation of carbonyl compounds has been extensively studied in asymmetric synthesis. However, enantioselective allylation of 1,2-dicarbonyl compounds has not been studied. We wish to report enantioselective allylation of α -ketoesters and α -diketones with racemic secondary allylic alcohols by the cooperative effect of an iridium/chiral phosphoramidite catalyst and an acid catalyst. The product could be transformed to synthetically useful compounds such as chiral heterocycles or a chiral α -amino acid without a loss of optical purity.

Keywords : Iridium Catalysis; Enantioselective Allylation; α -Ketoester; α -Diketone; Phosphoramidite Ligand

イリジウム触媒による不斉アリル化反応は、精力的に研究されている¹⁾。カルボニル化合物を炭素求核剤とする不斉アリル化反応はこれまで研究されてきたが、 α -ヒドロキシ酸や α -アミノ酸などの有用な化合物へ変換可能な 1,2-ジカルボニル化合物を炭素求核剤とする不斉アリル化反応は未だ達成されていない。本発表では、イリジウム/キラルホスホアミダイト触媒と酸触媒による協働作用によって α -ケトエステルや α -ジケトンのエナントチオ選択的アリル化反応が進行し、高収率かつ高エナントチオ選択的に生成物が得られることを見出したので、報告する。これら光学活性生成物を光学活性複素環化合物や光学活性 α -アミノ酸誘導体に導いた。これらの過程でラセミ化は全く進行しなかった。



1) Review on Ir-catalyzed allylation; T. Sawano, R. Takeuchi *Catal. Sci. Tech.* **2022**, 12, 4100.