

α' -ヒドロキシエノンに対する有機アルミニウム試薬の不斉共役付加反応による不斉四級炭素の構築

(東理大院) ○山本 太陽・山野本 健・遠藤 恆平

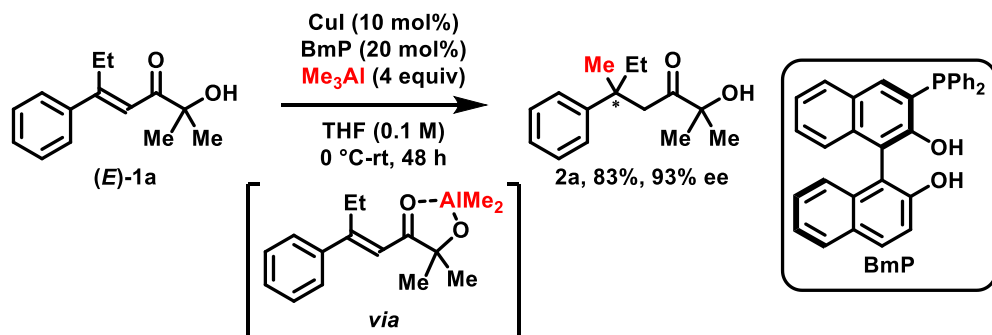
Creation of All-Carbon Quaternary Center via Asymmetric Conjugate Addition of Organoaluminum Reagent to α' -OH enones (Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tokyo University of Science) ○Taiyo Yamamoto, Ken Yamanomoto, Kohei Endo

Directing groups play an important role for excellent reactivity and stereoselectivity owing to its spontaneous interaction with the catalyst and its activation of the substrate. α -Hydroxyketone motifs (e.g. **1a** in the figure) for the intramolecular activation of carbonyl groups can be converted to various carbonyl compounds such as aldehydes, ketones, carboxylic acids and esters. Palomo *et al.* reported the copper-catalyzed asymmetric conjugate addition of organozinc reagent to α' -oxyenones in which the TES protecting group at the hydroxy moiety is necessary. Furthermore, the creation of all-carbon quaternary stereocenter using α' -oxyenones is undeveloped.¹ We will present the formation of all-carbon quaternary stereocenter via multinuclear copper-catalyzed asymmetric conjugate addition of organoaluminum reagent to β -disubstituted α' -hydroxyenones.

Keywords : α' -hydroxyenones; Multinuclear Catalyst; All-Carbon Quaternary Center

分子内酸素官能基は触媒との積極的な相互作用と基質の活性化を同時に実現し、反応速度および立体選択性を向上させることが知られている。カルボニル基の分子内活性化を目的とした α -ヒドロキシケトン は酸化的 C-C 結合開裂によりカルボン酸やエステル、アルデヒドへと変換可能であることから生成物汎用性の拡大が見込める。過去の報告において α' -オキシエノンに対する銅触媒を用いた有機亜鉛試薬の不斉共役付加反応には TES 保護基が必要であり水酸基のまま用いた例はない。また、これまでに α' -オキシエノン誘導体を用いる不斉四級炭素の構築は達成されていない。¹

そこで本研究では独自に開発した多核金属錯体を用いた β 二置換 α' -ヒドロキシエノンに対する有機アルミニウム試薬の共役付加反応による不斉四級炭素の構築を報告する。(E)体の α' -オキシエノンを用いることで本反応は円滑に進行し高立体選択的に目的物を与えた。



(1) C. Palomo *et al.* *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8768-8771.