

Weinreb アミド型 Horner–Wadsworth–Emmons (HWE) 試薬を用いた HWE 反応の速度論的反応機構解析

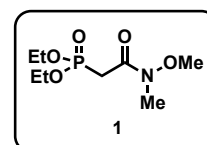
(東理大理) 村田 貴嗣・○筒井 久澄・椎名 勇

Kinetically Mechanistic Study of Weinreb Amide-type Horner–Wadsworth–Emmons (HWE) Reaction (*Faculty of Science, Tokyo University of Science*) Takatsugu Murata, ○Hisazumi Tsutsui, Isamu Shiina

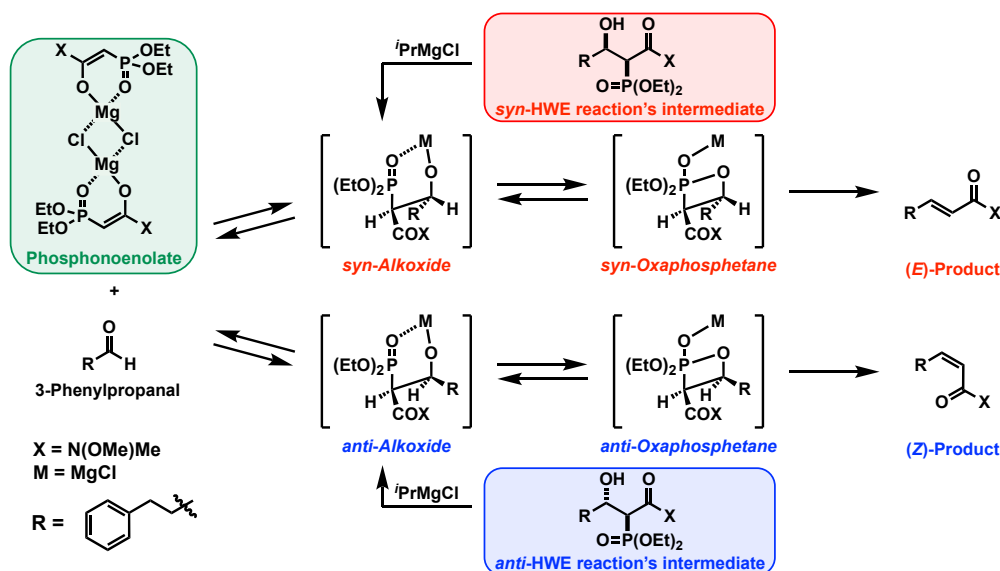
Horner–Wadsworth–Emmons (HWE) reaction has been employed in a number of syntheses. On the other hand, the relationship between the reagent structure and reaction conditions, and stereoselectivity has not been elucidated. In this study, we kinetically researched the magnesium cation-promoting Weinreb amide-type HWE reaction.

Keywords : Horner–Wadsworth–Emmons Reaction; Elongation Reaction; Weinreb Amide

Horner–Wadsworth–Emmons (HWE) 試薬の開発や利用に関する報告例は数多く存在する。その中で、1989 年に Nuzillard らにより開発された Weinreb アミド型 HWE 試薬 **1** は、反応剤として使用後に生じる成續体がアルデヒドやケトンへ 1 工程で誘導可能であり、有用な試薬である¹⁾。最近我々は、HWE 試薬 **1** を用いた *E* 選択的な反応条件を見出し、HWE 反応の反応性および選択性に影響を及ぼす要素について明らかにした²⁾。



一方で、HWE 反応の反応機構については明らかになっていない点が多い。昨年我々は、HWE 試薬 **1** を脱プロトン化した反応剤であるホスホエノラートの単離を報告した³⁾。また、ホスホエノラートを用いた HWE 反応により、*syn* 体および *anti* 体の HWE 反応中間体の単離についても報告した³⁾。今回、HWE 反応中間体および原系からの HWE 反応について速度論的反応機構解析を実施した。



- 1) J.-M. Nuzillard, A. Boumendjel, G. Massiot, *Tetrahedron Lett.*, **1989**, 30, 3779–3780.
- 2) T. Murata, H. Tsutsui, I. Shiina, *J. Org. Chem.*, **2024**, 89, 15414–15435.
- 3) 村田貴嗣、筒井久澄、椎名勇、日本化学会第 104 春季年会、E1143-4pm-03 (2024).