

## キラルクラウンエーテル-カリウム塩基触媒を用いるアリルアルコールの異性化/不斉 aldol-Tishchenko 反応による 1,3-ジオールの立体選択的合成

(岐阜大工) ○石川 裕貴・崔 允寛・安藤 香織

Stereoselective Synthesis of 1,3-Diols through Allylic Isomerization/Asymmetric Aldol-Tishchenko Reaction Catalyzed by a Chiral Crown Ether-Ligated Potassium Base (*Faculty of Engineering, Gifu University*) ○Hiroki Ishikawa, Masahiro Sai, Kaori Ando

1,3-Diols are important substructures found in a variety of biologically active compounds, natural products, and pharmaceuticals. The most common strategy currently used to synthesize 1,3-diols is aldol-Tishchenko reaction of ketones with aldehydes. In this study, treatment of allylic alcohols with a chiral crown ether-ligated potassium base generated the corresponding potassium enolates through allylic isomerization. Subsequent addition of aldehydes induced asymmetric aldol-Tishchenko reaction, providing the 1,3-diols bearing three stereogenic centers with complete diastereoselectivity and high enantioselectivities.

Allylic alcohols were treated with KO<sup>t</sup>Bu (10 mol%), chiral crown ether **L1** (13 mol%), and 5 Å molecular sieves in cyclopentyl methyl ether at room temperature for 1 h and subsequently reacted with aldehydes (2.5 eq) at 0 °C for 2 h to afford the desired 1,3-diols with complete diastereoselectivity and high enantioselectivities (up to 92:8 er).

**Keywords :** Asymmetric Reaction; Chiral Crown Ethers; Potassium; Allylic Isomerization; Aldol-Tishchenko Reaction

1,3-ジオールは様々な生理活性物質、天然物、医薬品に見られる重要な構造であり、合成法としてはケトンを経るアルデヒドとの aldol-Tishchenko 反応がよく知られている。本研究では、基質としてケトンの代わりにアリルアルコールを用いて、キラルクラウンエーテルとカリウム塩基から成る不斉塩基触媒を作用させると、アリル異性化により対応するカリウムエノラートが生じる。続いてアルデヒドを加えると不斉 aldol-Tishchenko 反応が進行し、3つの隣接する不斉炭素を有する 1,3-ジオールが完全なジアステレオ選択性および高いエナンチオ選択性で得られた。

アリルアルコールとカリウム *tert*-ブトキシド (10 mol%)、キラルクラウンエーテル **L1** (13 mol%) およびモレキュラーシーブ 5 Å をシクロペンチルメチルエーテル溶媒中で 1 時間反応させた後、2.5 当量のアルデヒドと 2 時間反応させると、目的とする 1,3-ジオールが単一のジアステレオマーかつ高いエナンチオ選択性で得られた。

