

## $\alpha$ 位にヒドロキシ基を有するエノンに対する銅触媒を用いる有機アルミニウム試薬の不斉共役付加反応の開発

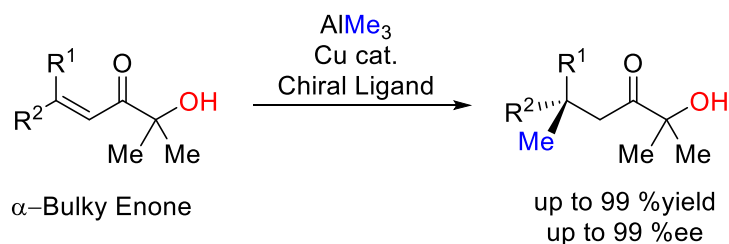
(東理大院理) ○白鳥 友万・遠藤 恆平

Cu-Catalyzed Conjugate Addition of Organoaluminum Reagents to Enones Bearing an  $\alpha$ -Hydroxy Group (*Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science*) ○Yuma Shiratori, Kohei Endo

The construction of all-carbon substituted chiral quaternary center by conjugate addition to  $\beta,\beta$ -disubstituted  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones is a fundamental and important reaction. It allows the formation of an all-carbon substituted quaternary chiral center at the  $\beta$ -position of a carbonyl group, which is a good synthetic intermediate for natural products. However, there have been only a few reports on the construction of a chiral quaternary carbon center by the conjugate addition of organometallic reagents to acyclic trisubstituted enones. The steric congestion around a  $\beta,\beta$ -disubstituted olefin and a carbonyl group prevent 1,4-addition. In this study, we have achieved the highly enantioselective Cu-catalyzed conjugate addition of  $\text{AlMe}_3$  to trisubstituted enones bearing a hydroxy group at the  $\alpha$ -position of the carbonyl group. In contrast, the conjugate addition to an enone without a free hydroxy group did not proceed, suggesting that the  $\alpha$ -hydroxy group plays an important role in the present reaction.

**Keywords :** Copper Catalyst; Organoaluminium; Enone; Conjugate Addition

三置換エノンへの共役付加反応による不斉炭素の構築を経由し、様々な生理活性物質の合成が報告されてきた。しかし、三置換アルケンという骨格が立体的に混み合う構造となっているため、 $\beta$  位に対する求核攻撃が阻害されるという課題や、カルボニル基の  $\alpha$  位の立体障害によって反応が阻害されるという課題が残り、非環状三置換エノンに対する不斉共役付加反応の報告例は少ない<sup>1)</sup>。本研究では、カルボニル基の  $\alpha$  位に金属が直接配位する部位を設けることで、ルイス酸と基質を接近させ、三置換かつ  $\alpha$  位が嵩高いエノンに対する効率的な四級不斉炭素構築を達成した。また、 $\alpha$  位のヒドロキシ基を TMS により保護した場合には共役付加反応が進行しないことから、 $\alpha$  位のヒドロキシ基が反応進行において重要な役割を担っていることが示唆された。



1) Kohei Endo, Daisuke Hamada, Sayuri Yakeishi, Takanori Shibata, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 606-610.