

動的速度論的不斉変換を経由するイリジウム触媒を用いたシリルジエノラートの不斉ビニログスアリル化反応

(青学大理工) 澤野 卓大・〇桑原 恭平・杉浦 輝・武内 亮

Iridium-Catalyzed Asymmetric Vinylogous Allylation of Silyl Dienolates via Dynamic Kinetic Asymmetric Transformation (*Faculty of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University*)
Takahiro Sawano, 〇Kyohei Kuwabara, Hikaru Sugiura, Ryo Takeuchi

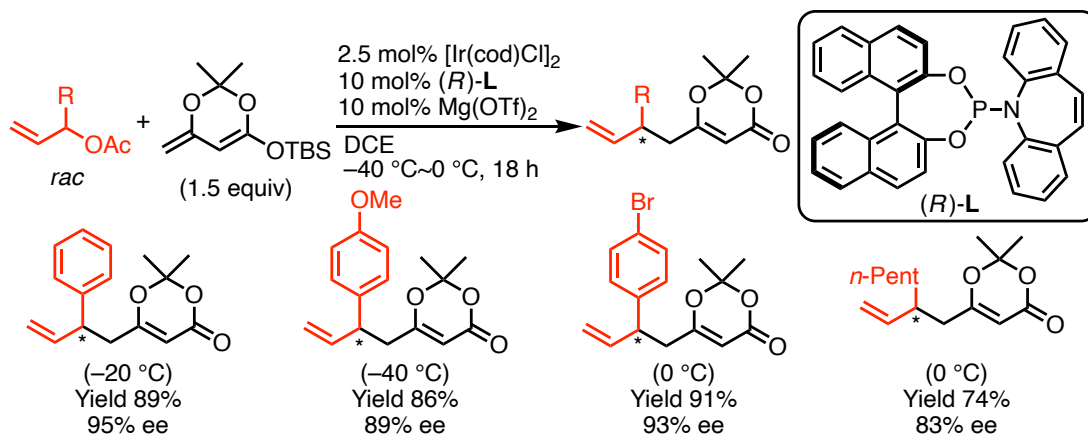
Transition metal-catalyzed asymmetric allylic substitution is a reliable synthetic method for enantioselective construction of a carbon-carbon bond, and our laboratory has reported several enantioselective allylic substitutions with iridium catalysts.^{1),2)} We recently developed asymmetric vinylogous allylic substitution with silyl dienolates derived from dioxinones. The allylated product is a useful synthetic intermediate with functional groups.

In the presence of an iridium/chiral phosphoramidite/magnesium triflate catalyst, the asymmetric allylation of silyl dienolates at the γ -position with racemic secondary allylic esters was realized.

Keywords : *Iridium Catalyst, Dynamic Kinetic Asymmetric Transformation, Allylation, Silyl Dienolates, Secondary Allylic Esters*

遷移金属触媒を用いた不斉アリル位置換反応は、エナンチオ選択的に炭素-炭素結合を構築するための信頼性の高い合成手法であり、我々の研究室ではこれまでイリジウム触媒を用いたいくつかの不斉アリル位置換反応を報告した¹⁾²⁾。最近我々はジオキシノンから誘導されるシリルジエノラートを用いた不斉ビニログスアリル位置換反応を開発した。本反応で得られるアリル化体は、3つの官能基を含む、用途の広い合成中間体である。

イリジウム/キラルホスホロアミダイト触媒とマグネシウムトリフレート存在下、ラセミ体の2級アリルエステルを用いたシリルジエノラートの不斉アリル化反応が γ 位選択的に進行した。



1) 杉浦 輝, 武内 亮, 日本化学会第 99 春季年会 1H4-52

2) 澤野卓大, 松井 岳史, 武内 亮, 日本化学会第 100 春季年会 1H8-27