

イリジウム触媒による動的速度論的不斉変換を用いた 1,2-ジカルボニル化合物の不斉アリル化反応

(青学大理工) 澤野 卓大・○鈴木 菜月・後藤 祐汰・武内 亮

Iridium-Catalyzed Asymmetric Allylation of 1,2-Dicarbonyl Compounds via Dynamic Kinetic Asymmetric Transformation (*Faculty of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University*)
Takahiro Sawano, ○Natsuki Suzuki, Goto Yuta, Ryo Takeuchi

While asymmetric allylic substitution via dynamic kinetic asymmetric transformation is a useful reaction for the enantioselective construction of a carbon-carbon bond from a racemic substrate, asymmetric allylic substitution with α -ketoesters, which can be converted to useful compounds such as α -hydroxy carboxylic acids and α -amino acids, has not been achieved. We recently developed asymmetric allylic substitution with silyl enolates derived from α -ketoesters as nucleophiles.

In the presence of an iridium/chiral phosphoramidite/*p*-toluenesulfonic acid catalyst, the asymmetric allylation of silyl enolates with racemic secondary allylic alcohols was highly enantioselective. The reaction can also be applied to silylated α -diketones.

Keywords : Iridium Catalyst; Phosphoramidite Ligand; Asymmetric Allylation; 1,2-Dicarbonyl Compounds; Dynamic Kinetic Asymmetric Transformation

動的速度論的不斉変換を経由する不斉アリル位置換反応は、ラセミ体の基質からエナンチオ選択的に炭素-炭素結合を構築できる有用な反応として知られているが、 α -ヒドロキシ酸や α -アミノ酸などの有用な化合物へ変換可能な α -ケトエステルを用いた不斉アリル位置換反応は達成されていない。最近我々は α -ケトエステルから誘導されるシリルエノラートを求核剤として用いた不斉アリル位置換反応を開発した。

イリジウム/キラルホスホラアミダイト触媒と *p*-トルエンスルホン酸触媒存在下、ラセミ体の第 2 級アリルアルコールを用いたシリルエノラートの不斉アリル化反応が高エナンチオ選択的に進行した。本反応はシリル化された α -ジケトンも求核剤として用いることができる。

