アミドアリルボロン酸エステルによる低環境負荷型触媒的不斉マイケル反応の開発

（静岡大工）仙石 哲也・○梶原 拓人・稲葉 真理・浅野 佑馬・依田 秀実

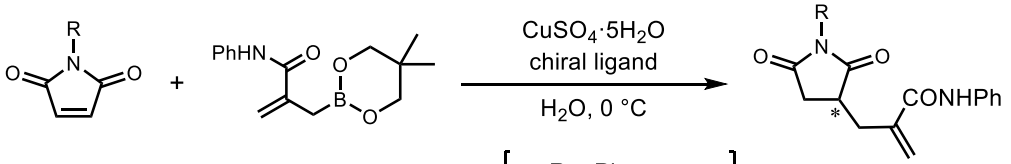
Development of Environmentally-Benign Catalytic Enantioselective Michael Addition using β-Amido Allylboronate (*Faculty of Engineering Shizuoka University*) Tetsuya Sengoku,○ Takuto Kajihara, Mari Inaba, Yuma Asano, Hidemi Yoda

We recently reported enantioselective reaction of water-stable β-amido allylboronate with acetophenones in water. In this work, we investigated asymmetric Michael addition of the relevant allylboronate to maleimide derivatives in water. The desired reaction took place in the presence of catalytic amounts of copper (II) sulfate pentahydrate and chiral bis(oxazoline) derivatives, giving rise to the corresponding adducts in excellent yields with extremely high enantioselectivities.

Keywords : Catalytic Enantioselective Michael Addition; β-Amido Allylboronate; in water

これまでに我々は、水に対して高い安定性を有する β-アミドアリルボロン酸エステル **2** を用いて、水溶媒中でのアセトフェノン類への触媒的不斉アリル化反応に成功している[1)]。本研究では、水中でのマレイミド誘導体 **1** への触媒的不斉マイケル付加反応を検討した。

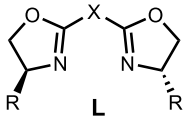
種々の金属塩と不斉配位子共存下にて、水中での触媒的不斉マイケル付加反応を検討したところ、硫酸銅および **L1** を用いた場合に 92%, 56% ee にて **3a** が得られることが明らかとなった。そこで、0 °C 下、種々のキラルビスオキサゾリン配位子を用いて検討した結果、**L4** を用いた際に、ほぼ定量的に反応が進行し、エナンチオマー過剰率 89% ee にて目的とする **3a** が得られた。本反応は、マレイミドの窒素原子上に種々の置換基を導入した基質に対しても進行し、特に、2,4,6-トリメチルフェニル基を導入した **1b** を用いた際に収率および立体選択性ともに極めて優れた結果 (99%, >99% ee) を与えた。



1a, b　　**2**

[**a** : R = Ph
b : R= 2,4,6-Me_3Ph]

3a (98%, 89% ee)
3b (99%, >99% ee)



L

entry	L	R	X	yield (%)	ee (%)
1	**L1**	Ph	2,6-pyridine	99	83
2	**L2**	^{i}Pr	2,6-pyridine	99	3
3	**L3**	Ph	CMe_2	96	79
4	**L4**	Ph	$C(CH_2)_4$	98	89
5	**L5**	Ph	$C(CH_2)_5$	98	64

1) Sengoku, T.; Maegawa, R.; Imamura, H.; Wada, M.; Yoda, H. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 2397.

© The Chemical Society of Japan