ブレンステッド塩基触媒による[1,2]-Phospha-Brook 転位を利用したアリールケトンの極性転換型付加反応

（東北大院理）〇鈴木 宏周・広実 隆行・近藤 梓・寺田 眞浩

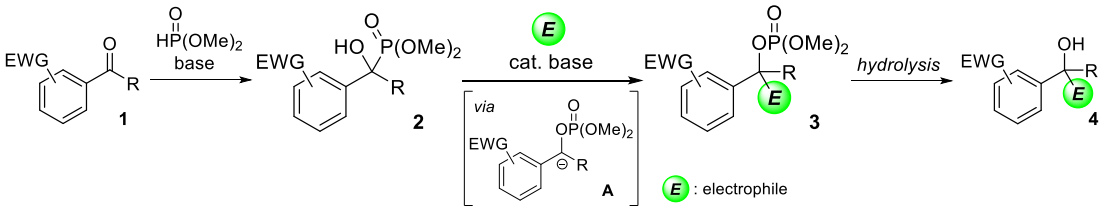
Brønsted Base-Catalyzed Umpolung Addition Reaction of Aryl Ketones Utilizing [1,2]-Phospha-Brook Rearrangement

(*Graduate School of Science, Tohoku University*) 〇Hirochika Suzuki, Takayuki Hirozane, Azusa Kondoh, Masahiro Terada

The most general methodology for the synthesis of tertiary alcohols is the addition of carbon nucleophiles to ketones, which affords alcohols having a substituent derived from carbon nucleophiles on the α carbon of a hydroxy group. In this work, we envisioned the development of a complemental methodology involving the addition of α-oxygenated carbanions generated from ketones in a formal umpolung fashion by utilizing the [1,2]-phospha-Brook rearrangement under Brønsted base catalysis. The methodology provides tertiary alcohols having a substituent derived from electrophiles on the α carbon. Specifically, we investigated the catalytic addition of benzyl anions derived from aryl ketones to phenyl vinyl sulfone.

Keywords : Base Catalysis; Phospha-Brook Rearrangement; Umpolung; Addition Reaction; Organocatalysis

第三級アルコールは有機合成化学における重要なビルディングブロックである。第三級アルコール合成の最も一般的な方法論は、ケトンに対する炭素求核剤の付加である。この方法論に基づく反応は、ヒドロキシ基のα炭素上に求核剤由来の炭素置換基が導入された第三級アルコールを与える。これに対し今回、[1,2]-phospha-Brook 転位を利用してケトンから α 位に酸素置換基を有する炭素アニオンを極性転換的に発生させるという戦略のもと [1)]、α 炭素上に求電子剤由来の炭素置換基が導入された第三級アルコールを合成する手法の開発に取り組んだ。具体的な反応設計は以下の通りである。まず、アリールケトン **1** への亜リン酸ジメチルの 1,2-付加により調製したベンジルアルコール **2** をアニオン前駆体して用い、求電子剤存在下でブレンステッド塩基触媒を作用させる。すると、ヒドロキシ基の脱プロトン化と[1,2]-phospha-Brook 転位が連続的に進行し、ベンジルアニオン **A** が発生する。そして、このアニオン中間体が求電子剤に付加し、第三級アルキル基が置換したリン酸エステル **3** が生成する。最後に得られたリン酸エステル **3** を加水分解することで対応する第三級アルコール **4** が得られると考えた。検討の結果、アリール基上に電子求引基を有するベンジルアルコールのビニルスルホンへの付加が良好な収率で進行することを見いだした。



1) A. Kondoh, M. Terada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 339-356.

© The Chemical Society of Japan