

## アミノ酸触媒を用いた不斉アルドール反応による 動的速度論的分割を経た三連続不斉点の構築

(東農工大院工<sup>1</sup>・兵庫県立大院理<sup>2</sup>) ○日川 涼雅<sup>1</sup>・下垣 実央<sup>2</sup>・加納 太一<sup>1</sup>

Construction of Three Contiguous Stereocenters Through Amino Acid-Catalyzed Asymmetric Aldol Reactions (<sup>1</sup>*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*, <sup>2</sup>*Graduate School of Science, University of Hyogo*) ○Ryoga Hikawa,<sup>1</sup> Mio Shimogaki,<sup>2</sup> Taichi Kano<sup>1</sup>

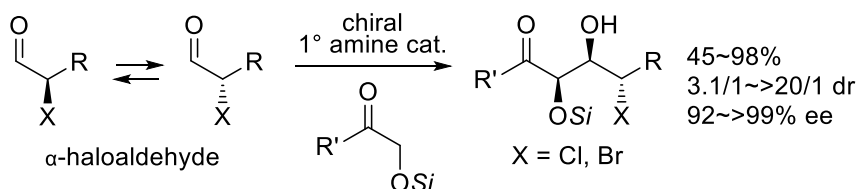
The aldol reaction is one of the most important carbon-carbon bond forming reactions and is widely used in organic synthesis. Recently, we have developed the asymmetric aldol reaction of chiral  $\alpha$ -benzoyloxyaldehydes, which are formed in the asymmetric benzoyloxylation of aldehydes, to construct three consecutive stereocenters.<sup>1</sup> However, this method requires both chiral primary and secondary amine catalysts for each asymmetric reaction.

In this research, racemic  $\alpha$ -haloaldehydes were used as electrophiles for asymmetric aldol reactions using amino acid catalysts. In the reaction using  $\alpha$ -siloxyketones as nucleophiles, one enantiomer of  $\alpha$ -haloaldehydes reacted preferentially. Ultimately, asymmetric aldol reactions via racemization of  $\alpha$ -haloaldehydes successfully afforded aldol adducts with three contiguous stereocenters in good yields and stereoselectivities.

**Keywords:** Amino Acid Catalyst, Asymmetric Aldol Reaction, Dynamic Kinetic Resolution

アルドール反応は重要な炭素-炭素結合形成反応として有機合成において汎用されている。当研究室は以前、アミン触媒による不斉ベンゾイルオキシ化で生じたキラルアルデヒドを、ジヒドロキシアセトン誘導体との不斉アルドール反応に用いることで、3つの連続した不斉点を持つ生成物が高い立体選択性で得られることを報告している<sup>1</sup>。しかし、2種類の不斉反応に対してそれぞれキラルなアミン触媒を用いる必要があった。

本研究では、反応系中でラセミ化し得る $\alpha$ -ハロアルデヒドを、アミノ酸触媒によるアルドール反応の求電子剤として用いた。 $\alpha$ -シロキシケトンとの反応では、一方のエナンチオマーが優先的に反応し、3つの連続した不斉点を持つアルドール生成物を良好な収率と立体選択性で得ることに成功した。



[1] M. Shimogaki, A. Takeshima, T. Kano, K. Maruoka, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 14, 2028.