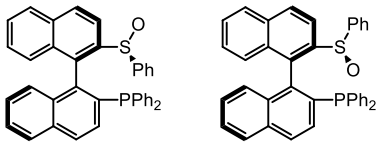
(*R*,*S*$_s$)-Sulfoxide-MOP 配位子を用いるアリールボロン酸の β,γ-不飽和-α-ケトアミドへの高位置及びエナンチオ選択的ロジウム触媒 1,4-付加反応

（新潟大工 [1]・新潟大院自然 [2]）星 隆 [1]・○柴田 江里子 [2]・上山 雄太郎 [2]・稲葉 秋名 [1]・鈴木 敏夫 [1]

Highly Regio- and Enantioselective Rhodium-catalyzed 1,4-Addition of Arylboronic Acids to β,γ-Unsaturated-α-ketoamides using (*R*,*S*$_S$)-Sulfoxide-MOP Ligand ([1]*Faculty of Engineering, Niigata University*, [2]*Graduate School of Science and Technology, Niigata University*) Takashi Hoshi,[1] ○ Eriko Shibata,[2] Yutaro Ueyama,[2] Akina Inaba[1], Toshio Suzuki[1]

Optically active γ-diaryl-α-ketocarboxylic acid derivatives have proven to be beneficial precursors for γ-diarylcarbonyl structures, which are included as key motifs in many biologically active compounds. We report herein a development of a rhodium-catalyzed asymmetric 1,4-addition of arylboronic acids to β,γ-unsaturated-α-ketoamides using **L1** which provides corresponding γ-diatyl-α-ketoamides in high yields and with good regio- and enantioselectivities.

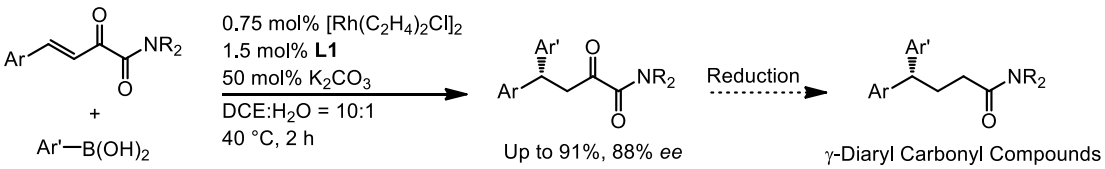
Keywords : Rhodium-catalyzed asymmetric 1,4-addition; Sulfoxide-MOP ligand; β,γ-unsaturated-α-ketoamide; γ-diaryl-α-ketoamide; arylboronic acid



(*R*,*S*$_s$)-Sulfoxide-MOP **L1** (*R*,*R*$_s$)-Sulfoxide-MOP **L2**

光学活性 γ-ジアリールカルボニル化合物は生理活性化合物の重要な部分構造であり、γ-ジアリール-α-ケトカルボン酸誘導体はその有用な前駆体である。一方当研究室では、ビナフチルの軸不斉とスルホキシドの点不斉により一対のジアステレオマーが存在する Sulfoxide-MOP 配位子 **L1** および **L2** を用いた触媒的不斉合成反応の開発を行ってきた。その興味深い知見の一つとして、**L1** がアリールボロン酸の α,β-不飽和ケトン及びエステルへのロジウム触媒不斉 1,4-付加反応を高収率かつ高エナンチオ選択的に進行させることを見出している。[1]そこで今回、**L1** を用いてアリールボロン酸と β,γ-不飽和-α-ケトアミドとの 1,4-付加反応を検討したところ、対応する γ-ジアリール-α-ケトアミドが高収率かつ高エナンチオ選択的に得られることを明らかにした（Scheme 1）。一方で **L2** を用いると 1,2-付加反応が優先した。

Scheme 1. Highly Enantioselective Rhodium-Catalyzed 1,4-Addition of Arylboronic Acid to β,γ-Unsaturated-α-ketoamides with **L1**



Ar = *p*-Tolyl, *p*-Anisyl, *2*-Nphthyl, *p*-BrC_6H_4
NR_2= NH*t*-Bu, NHCy, NH(3,5-*i*-$pr_2C_6H_4$), NH(1-Ad), Morpholino
Ar' = *p*-Anisyl, *p*-Tolyl

1. Hoshi, T. *et al. Chem.Lett.* **2018**, *47*, 800.

© The Chemical Society of Japan