

キレーション制御 Peterson 反応による *Z* 選択的 α,β -不飽和アミドの合成

(岐阜大学) 芝原 梓・○浦上 祥典・安藤 香織

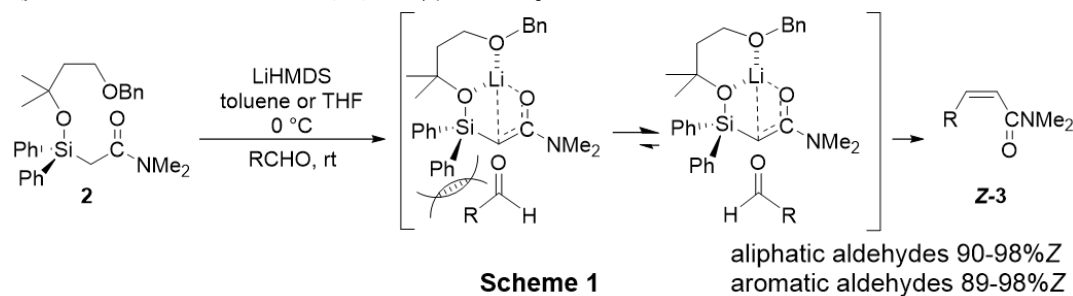
Stereoselective synthesis of (*Z*)- α,β -unsaturated amide by chelation-controlled Peterson reaction (*Faculty of Engineering, Gifu University*) Azusa Shibahara, ○Yoshinori Urugami, Kori Ando

The Peterson reaction is an olefination reaction via a β -hydroxysilyl compound, but alkenes can be directly obtained by reacting a silicon compound having an electron-withdrawing group with aldehydes after deprotonation. In our laboratory, we succeeded in *Z*-selective synthesis of α,β -unsaturated sulfones for the first time by the reaction between **1** having two oxygen atoms on the silicon substituent and aldehyde¹⁾. When **1** was deprotonated with LiHMDS, the two oxygen atoms on the silicon substituent were chelated to Li⁺ and the conformation was fixed, so it is thought that high *Z* selectivity was obtained. In this study, we prepared a new Peterson amide reagent **2**, and α,β -unsaturated amides were synthesized by the reaction of **2** with aldehydes (Scheme 1). The reaction with aliphatic aldehydes gave 90-98% *Z* selectivity, and the reaction with aromatic aldehydes gave 89-98% *Z* selectivity.

Keywords : Peterson reaction; (*Z*)- α,β -unsaturated amide; Stereoselective synthesis; chelation control

Peterson 反応は β -ヒドロキシシリル化合物を経るオレフィン化反応であるが、電子求引基をもつケイ素化合物を脱プロトン化後アルデヒドと反応させるとアルケンが直接得られる。当研究室ではケイ素置換基上に2つの酸素原子をもつ **1** とアルデヒドから α,β -不飽和スルホンの *Z* 選択的な合成に初めて成功した¹⁾。 **1** が LiHMDS により脱プロトン化されると、ケイ素置換基上の2つの酸素原子が Li⁺ にキレート形成し配座が固定されて高い *Z* 選択性が得られたと考えられる。本研究では、新規 Peterson アミド試薬 **2** を合成し、アルデヒドとの反応により α,β -不飽和アミドの合成を行った (Scheme 1)。

試薬 **2** と脂肪族アルデヒドとの反応では 90-98% の *Z* 選択性、芳香族アルデヒドとの反応では 89-98% の *Z* 選択性が得られた。



1) K. Ando, T. Wada, M. Okumura, H. Sumida, *Org. Lett.*, **2015**, 17, 6026-6029.