

環状 α -アルキリデン β -ケトスルホンの触媒的不斉向山-Michael 反応の開発

(早大院先進理工) ○杉山 亮司・中田 雅久

Development of Catalytic Asymmetric Mukaiyama-Michael Reaction of Cyclic α -Alkylidene β -Keto Sulfone (*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*)

○Ryoji Sugiyama, Masahisa Nakada

The Mukaiyama-Michael reaction is a carbon-carbon bond formation reaction that involves the formation of a 1,5-dicarbonyl group and new asymmetric centers, and its development into an asymmetric reaction has been widely studied. In this presentation, we report the catalytic asymmetric Mukaiyama-Michael reaction of cyclic α -alkylidene β -keto sulfones. This is the first example of constructing a highly enantio- and diastereoselective continuous asymmetric centers by the catalytic asymmetric Mukaiyama-Michael reaction of a cyclic α -alkylidene β -keto compound.

The catalytic asymmetric Mukaiyama-Michael reaction of α -phenyl sulfonyl cyclopentenone using Cu-BOX complex and TMS enol ether of propionic acid *tert*-butyl thioester afforded the corresponding cyclic β -keto sulfone in 87% yield and 91% ee as a single diastereomer. The product was obtained with a yield of 84% and 88% ee even when a 20 mol% Cu (II) -BOX complex was used, thus, it was confirmed that this reaction proceeds even under catalytic conditions.

Keywords : Mukaiyama-Michael reaction, asymmetric catalysis, cyclic α -alkylidene β -keto sulfone, silyl enol ether, diastereoselective

向山-Michael 反応は有用な炭素-炭素結合形成反応であり、不斉反応への展開も広く研究されてきた。しかし、環状 α -アルキリデン β -ケト化合物において高エナンチオ、高ジアステレオ選択的に連続不斉中心を構築した例はない。本研究では嵩高い電子求引性基であるアリールスルホンを導入した基質の触媒的不斉向山-Michael 反応が高エナンチオ、高ジアステレオ選択的に進行することを見出した。

α -フェニルスルホニルシクロペンテノンの不斉向山-Michael 反応を Cu(II)-BOX 錯体とプロピオン酸 *tert*-ブチルチオエステルの TMS エノールエーテルを用いたところ、収率 87%、91% ee で生成物を単一ジアステレオマーとして得た。また、20 mol% の Cu(II)-BOX 錯体を用いても収率 84%、88% ee で生成物が得られ、本反応は触媒条件においても進行することが確認された。

