

ホスファゼン塩基触媒による β -アシルビニルアニオン等価体の付加反応

(東北大院理) ○山口 翔・近藤 梓・寺田 眞浩

Phosphazene Base-Catalyzed Addition of β -Acylvinyl Anion Equivalent (*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Sho Yamaguchi, Azusa Kondoh, Masahiro Terada

Carbon-carbon bond forming reactions utilizing “umpolung” carbanions and their equivalents are a privileged class of synthetic reactions, which provide powerful tools for developing new strategies towards the synthesis of complex molecules. β -Acylvinyl anion equivalents are one of such carbanions, and they enable the direct introduction of an enone motif to electrophiles. However, the reactions of β -acylvinyl anion equivalents are much less explored than those of other representative “umpolung” carbanions, such as acyl anions and homoenolates. In particular, the carbon-carbon bond forming reactions involving the catalytic generation of β -acylvinyl anion equivalents have not been reported so far. In this context, we designed an allyl sulfone having a phosphate moiety at the γ position as a new β -acylvinyl anion equivalent, and investigated the addition reaction of the allyl sulfone as a pronucleophile under Brønsted base catalysis. As a result, the addition to chalcone derivatives efficiently proceeded under the influence of a phosphazene base as a catalyst to afford the corresponding adducts in good yields.

Keywords : Base Catalysis, Addition Reaction, Umpolung, Phosphazene, Organocatalysis

極性転換型の炭素アニオンおよびその等価体を用いた炭素-炭素結合生成反応は、新たな合成アプローチを与える極めて強力な手法である。代表的な極性転換型の炭素アニオンは、アシルアニオンおよびホモエノラートである。近年、これらの炭素アニオンおよびその等価体の触媒的な発生を起点とした炭素-炭素結合生成反応の開発が盛んに行われている。一方、 β -アシルビニルアニオンもまた極性転換型の炭素アニオンの一つである。この炭素アニオンの等価体を炭素-炭素結合生成反応に利用することができれば、求電子剤となる化合物にエノン構造を直接的に導入することができる。しかしながら、そのような反応は非常に限られており、特に β -アシルビニルアニオン等価体を触媒的に発生させ、反応に用いた例は全く知られていない。本研究では β -アシルビニルアニオン等価体の新たな前駆体として、 γ 位にリン酸エステル基を有するアリルスルホン **1** を設計し、この化合物をプロ求核剤とする付加反応の開発に取り組んだ。その結果、触媒としてホスファゼン塩基 **P2-*t*Bu** を用いることでカルコン誘導体への付加が効率よく進行することを見いだした。

