

31-0586 W65-6

立体選択的タンデム型ラジカル付加—アルドール反応の開発

○上田 昌史¹, 杉野 久子¹, 宮部 豪人², 宮田 興子¹, 内藤 猛章¹ (¹神戸薬大,²京大院薬)

【目的】 共役オキシムエーテルへの炭素ラジカル共役付加反応により生成する中間体エナミンと求電子剤との反応を検討し、立体選択的な新規タンデム型炭素—炭素結合形成反応を開発する。

【実験及び結果】 はじめに、ラジカル開始剤としてトリエチルボランを用いて、カンファースルタムを有する共役オキシムエーテル **1** へのエチルラジカル付加反応を検討したところ、エチルラジカルは位置選択的且つ立体選択的に付加し、高収率で付加体 **3** が得られた。これらの結果は、反応中間体として *N*-ボリルエナミン **2** が生成していることを示唆している。そこで、タンデム型炭素—炭素結合形成反応の開発を目指し、中間体 *N*-ボリルエナミン **2** と各種アルデヒドとの反応を検討した。その結果、反応を Me_3Al 存在下で行うことにより、エチルラジカル付加反応に続き、アルドール型反応、さらにラクトン化による不斉補助基の除去が連続的に進行して、ラクトン **4** が得られることを見出した。

