

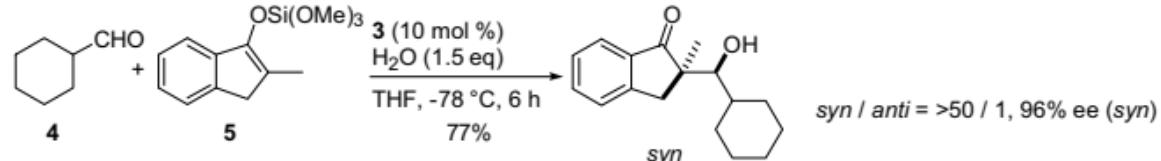
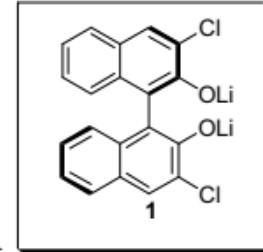
28H-pm04

水を添加剤として用いた塩基触媒アルドール反応による第四級不斉炭素の構築
 ○一番ヶ瀬 友紀¹, 折戸 裕哉¹, 中島 誠¹(¹熊本大院薬)

【目的】第四級不斉炭素の構築は、有機合成化学上極めて重要なテーマであるが、アルドール反応を用いてこれを構築した例は数例しかない。われわれはすでに、リチウムビナフトラートを触媒とした α,α -二置換トリメトキシシリルエノールエーテルのアルドール反応による第四級不斉炭素の構築を報告している¹。今回、添加剤の有無による*syn/anti*生成比の制御を目指した。

【方法・結果・考察】アルゴン下 THF 中、**1** (10 mol %) を触媒として、**2** と **3** のアルドール反応を行ったところ、高エナンチオ選択的に *anti* 体が得られた。ところが、本反応に水を添加したところ、*syn* 体が優先して得られた。さらに反応条件を最適化し **4** と **5** を反応させたところ、*syn/anti*=>50/1、96% ee という高い立体選択性で *syn* 付加体が得られた。

entry	additive	yield, %	<i>syn / anti</i>	ee, %
1	none	97	1 / 38	86 (<i>anti</i>)
2	H ₂ O	72	2.3 / 1	81 (<i>syn</i>)



1) Ichibakase, T.; Orito, Y.; Nakajima, M. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4427-4429.