

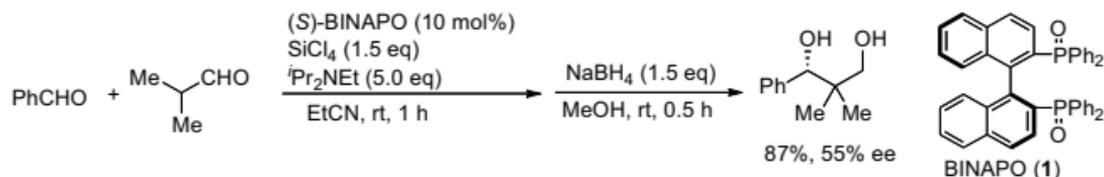
28H-pm03

キラルなホスフィンオキシド BINAPO を有機分子触媒とした直接的不斉アルドール反応の開発

○下田 康嗣¹, 小谷 俊介¹, 杉浦 正晴¹, 中島 誠¹(¹熊本大院薬)

【目的】直接的アルドール反応はシリルエノールエーテル等のエノラート等価体の事前調製の必要のない、極めて簡便な炭素-炭素結合形成反応である。当研究室では、四塩化ケイ素、ケトンから反応系中でトリクロロシリルエノールエーテルが発生し、キラルなホスフィンオキシドである BINAPO(1)により活性化することでアルデヒドと反応し、アルドール付加体を高収率ならびに良好な選択性で得られることを見出している¹。本法を応用することで、従来法では困難であったアルデヒド間の直接的アルドール反応を実現できると考え、検討を行った。

【結果・考察】10 mol%の BINAPO を Lewis 塩基触媒として、イソブチルアルデヒド、ベンズアルデヒドおよびジイソプロピルエチルアミンのプロピオニトリル溶液に室温で四塩化ケイ素を低速添加したところ、アルドール付加体が得られ、還元後単離すると、ジオールが高収率ならびに良好なエナンチオ選択性で得られた。なお、自己縮合等の副生成物は見出されなかった。本法は Lewis 塩基触媒を用いたアルデヒド間の直接的不斉アルドール反応の初めての例である。現在、選択性の向上を目指し更なる検討を行っている。



1) 日本薬学会第 128 年会 (横浜)、講演要旨集 2、p.182 (2008).