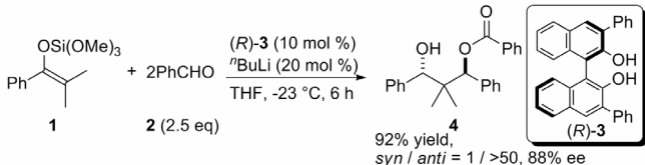


30TF-am04

リチウムピナフトラートを塩基触媒とした不斉アルドール-Tishchenko 反応
○一番ヶ瀬 友紀¹, 中島 誠¹(¹熊本大院薬)

【目的】アルドール-Tishchenko 反応は、エノラート等価体とアルデヒドがアルドール反応を起こした後、さらにもう一分子のアルデヒドが反応し、ヒドリドの移動により、分子内酸化還元を経由して、1,3-ジオールのモノエステルを与える反応である。我々が以前報告した、リチウムピナフトラートを塩基触媒として用いた四置換トリメトキシシリルエノールエーテルとアルデヒドとの反応¹⁾を、鎖状の α,α -二置換トリメトキシシリルエノールエーテルに適用したところ、アルドール-Tishchenko 反応が起こっていることが確認された。そこで、アルドール-Tishchenko 反応に最適な条件を探索することにした。

【方法・結果】THF 中 **3** と *n*-ブチルリチウムより調製したリチウムピナフトラートを触媒として 10 mol % 用い、-23 °C にて **1** と **2** を反応させたところ、アルドール-Tishchenko 反応が進行して収率 92%、不斉収率 88% で *anti* 付加体 **4** のみが優先して得られた。現在、さらなる選択性の向上や、他基質への適用を目指して検討を行っている。



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