チオアミドの触媒的不吝ダイレクトアルドール反応 光貴1.2、矢崎 亮1、鈴木 優太1、熊谷 直哉¹, 柴崎 正勝1(1東大院薬. ○岩田 ²大日本住友製薬)

【目的】チオアミドを求核剤とした触媒的不吝ダイレクトアルドール反応は報告 例が無く、アルデヒド共存下でより酸性度の低いα位水素を有するチオアミドの みを選択的に脱プロトン化する必要があるため、困難な反応と考えられてきた。

我々はチオアミドのソフトなルイス塩基性に着目し、ソフトルイス酸/ハード Brønsted 塩基複合触媒系を用いて、チオアミドの触媒的不斉ダイレクトアルドール

反応の開発に着手した。 【結果】検討の結果、[Cu(MeCN)4]PF。/(R,R)-Ph-BPE/LiOAr 触媒系により、反応は 官能基選択的に進行し、良好な収率、エナンチオ選択性にて望みのアルドール体 3 が得られた。3のチオアミド部位は容易にアルデヒド4へと変換可能で、続く不斉

アルドール反応が触媒制御の立体選択性にて進行し、syn-, anti-1,3-ジオール 5.6 を 高立体選択的に与えた。 1st 2nd Direct Aldol Direct Aldol syn / anti = 95 / 5 (99%ee)

up to 98% vield (S)up to 94%ee syn / anti = 11 / 89 (99%ee) [Cu(MeCN)₄]PF₆, (R,R)-Ph-BPE 2,2,5,7,8-pentamethylchromanol lithium salt stereoselective 1,3-diol synthesis