

# 26C-am05S

連続する四置換炭素を持つβ-ラクタムの不斉記憶型構築及び構造解析  
○楊 畔<sup>1</sup>, 吉村 智之<sup>1</sup>, 川端 猛夫<sup>1</sup> (<sup>1</sup>京大化研)

【目的】当研究室では、C-N 軸性不斉エノラートを經由する分子内共役付加反応による、連続三置換-四置換炭素を持つβ-ラクタムの不斉合成を報告している (Kawabata, T. *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15330-15336)。本法は、キラルエノラート中間体を経るにもかかわらず、プロトン化によって反応が加速されるという特徴がある。このことが、高歪みβ-ラクタムを可逆的なエノラートの共役付加を経て合成することを可能にしている。そこで本法を用いて、より歪みの大きい連続四置換炭素を持つβ-ラクタムの不斉合成を行い、その構造解析を目的とした。

【結果】 **1** の分子内共役付加反応を、塩基として Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2 eq)/dibenzo 24-crown-8 ether (2 eq) 系を用い、MeCN 中、室温下 2 時間で CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (2 eq) をプロトン源として添加して行ったところ、連続四置換炭素を持つβ-ラクタムが 91% 収率で得られた (**2a**, 61%, 32% ee; **2b**, 30%, 48% ee)。また、MeCN/EtOH (1:1) 溶媒中、20 分間反応を行った結果、収率が 7% と低いながらも 79% ee で **2a** を得た。得られた **2a** の光学純度を 99% ee とした後、*p*-iodoaniline 誘導体 **3** とし、X-線結晶構造解析を行った。その結果、アミノ酸由来の四置換炭素の絶対配置は *S* で、主ジアステレオマー **2a** を与える不斉記憶型共役付加は立体反転で進行することが分った。また、四置換炭素間の結合長は 1.611 Å で、C-C 単結合として限界に近い長さを示し、本化合物が高度に歪んだβ-ラクタムであることが分った。

