

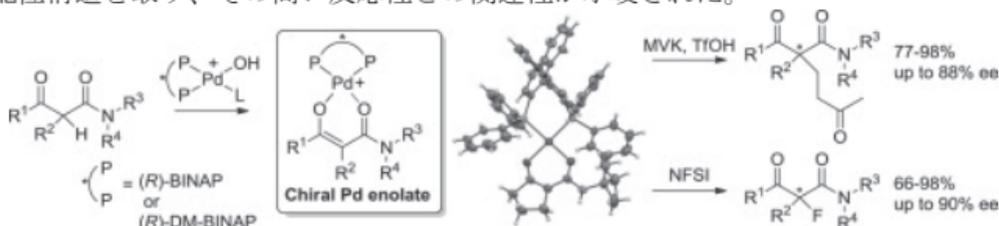
27PA-am001

β -ケトアミドのPdエノラートを用いた触媒的不斉付加反応の開発

○寺山直樹^{1,2}, 早水健二^{1,2,3}, 橋爪大輔¹, どど孝介^{1,2}, 袖岡幹子^{1,2,3} (理研,²AMED-CREST,³東京医歯大院)

【目的】不斉4級炭素を構築する触媒的不斉反応の開発は、天然物や生理活性物質などの光学活性化合物の合成に重要である。我々はこれまでに1,3-ジケトンもしくは β -ケトエステルを基質として、Pd錯体から生じるキラルPdエノラートを求核剤とした触媒的不斉付加反応を開発している。¹⁾今回我々は本反応の適応範囲を広げるべく、 β -ケトアミドを基質として検討を行った。²⁾

【方法・結果】各種 β -ケトアミドと触媒量のキラルPd錯体を用いて、各種求電子剤との反応を行った。その結果、 β -ケトアミドは1,3-ジケトンや β -ケトエステルよりも高い反応性を示し、メチルビニルケトンに対するMichael付加反応では最高88% eeで、求電子剤にNFSIを用いた不斉フッ素化反応では最高90% eeで望む生成物を得ることに成功した。さらにその過程でPdエノラートの単離およびX線結晶構造解析にも成功した。 β -ケトアミドから生じるPdエノラートは歪んだ平面4配位構造を取り、その高い反応性との関連性が示唆された。



参考文献 1) Sodeoka, M. and Hamashima, Y. *Chem. Commun.* **2009**, 5787-5798.

2) Hayamizu, K.; Terayama, N.; Hashizume, D.; Dodo, K. and Sodeoka, M. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 6594-6601.