

26C-am06

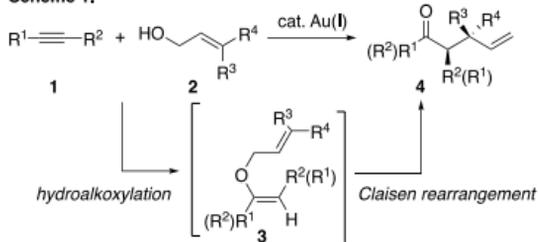
Au(I)触媒によるアリルアルコールのイノールエーテルへの求核付加/Claisen 転位を
経由する γ,δ -不飽和エステルの合成

○大西 英博¹, 三澤 壮太¹, 宮入 愛咲季¹, Nolan STEVEN P.², 佐藤 美洋¹ (¹北大院薬,
²Ghent University)

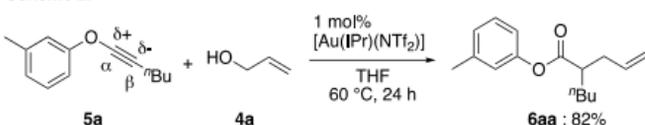
【目的】Au(I)触媒によるアリルアルコール **2** のアルキン **1** への求核付加/Claisen 転位を
経由する γ,δ -不飽和ケトン **4** の合成が報告されている (Scheme 1)¹。しかしながら、
本反応に非対称なアルキン $R^1 \neq R^2$) を用いると、位置異性体 **4** の副生が問題となる。
そこで、今回演者はアルキンとして酸素原子が結合したイノールエーテル **5** を用いて反応を検討した。

【結果】1 mol% [Au(IPr)(NTf₂)] を存在下、THF 中、60°C で **5a** との反応を行なった (Scheme 2)。その結果、**5a** の正に
分極した α 位 sp 炭素原子で選択的に求核付加が起こり、続いて Claisen 転位が進行し、
 γ,δ -不飽和エステル **6aa** で得られた。発表では、本反応の基質の適用範囲に関しても併せて報告する。

Scheme 1.



Scheme 2.



1. (a) Ketcham, J. M.; Biannic, B.; Aponick, A. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 4157. (b) Gómez-Suárez, A.; Gasperini, D.; Vummaleti, S. V. C.; Poater, A.; Cavallo, L.; Nolan, S. P. *ACS Catal.* **2014**, 4, 2701.