

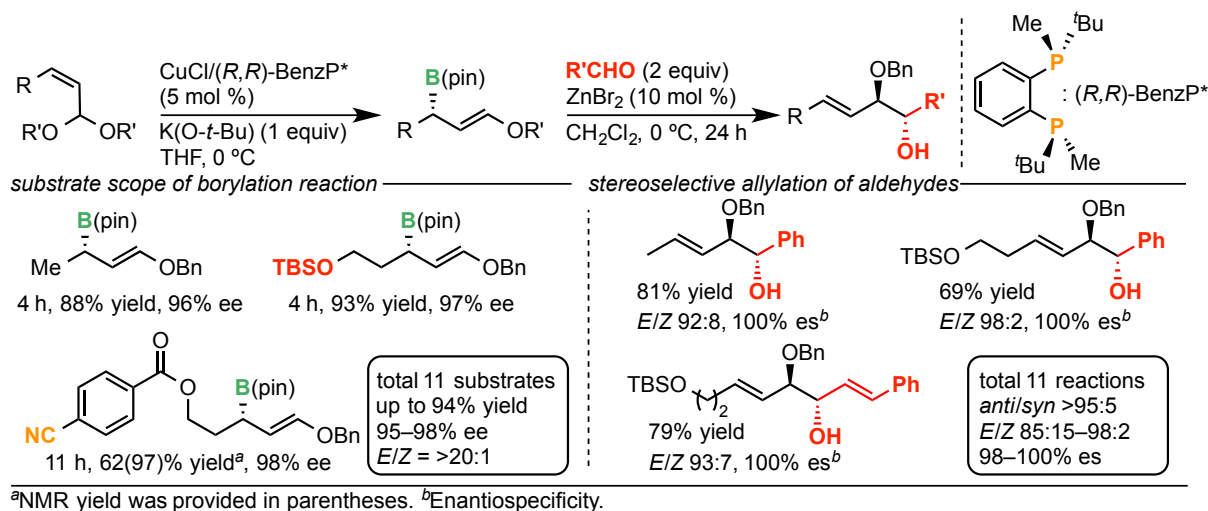
# 銅(I)触媒を用いた(E)- $\gamma$ -アルコキシアリルホウ素化合物の不斉合成

## Copper(I)-Catalyzed Enantioselective Synthesis of $\alpha$ -Chiral (E)-( $\gamma$ -Alkoxy)allylboronates

竹ノ内雄太<sup>1</sup>、山本英治<sup>2</sup>、伊藤肇<sup>1,3</sup>  
(北大院工<sup>1</sup>・九大院理<sup>2</sup>・フロンティア化学セ<sup>3</sup>)

光学活性  $\gamma$ -アルコキシアリルホウ素化合物は、カルボニル類への付加反応における優れた立体選択性と取り扱いの容易さから、天然物や生理活性物質の合成によく用いられている有用な有機金属試薬である。しかし、その触媒的不斉合成法はヘテロ原子を環内に含む環状のものに限られており、新たな合成法の開発が望まれていた<sup>1)</sup>。

我々のグループは以前、銅(I)触媒によるアリル炭酸エステル基質への求核的ホウ素置換反応により、 $\alpha$ -キラルアリルホウ素化合物を高い光学純度で得ることに成功している<sup>2)</sup>。そこで今回我々は、不斉銅(I)/ジボロン触媒系をアリルアセタール基質に作用させることで、 $\alpha$ -キラル  $\gamma$ -アルコキシアリルホウ素化合物が得られると考え、種々検討を行った。その結果、様々なアリルアセタール基質に対し高収率かつ高エナンチオ選択的に反応が進行し、目的のアリルホウ素化合物が得られることを見出した(up to 94% yield, 95–98% ee)<sup>3)</sup>。合成したアリルホウ素化合物を用いたアルデヒドへの付加反応はほぼ完璧な不斉転写を伴いながら進行し、光学活性 1,2-ジオール誘導体を与えた(98–100 es, E/Z 85:15–98:2)。また、環状ケタールを出発物質に不斉ホウ素化反応とアルデヒドへのアリル付加反応を繰り返すことで、通常では合成することが困難な 4 級不斉炭素中心を有する 1,3-ジオール誘導体の高エナンチオ選択的な合成も達成した。



### <参考文献>

- 1) X. Gao, D. G. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9308.
- 2) H. Ito, S. Ito, Y. Sasaki, K. Matsuura, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14856.
- 3) E. Yamamoto, Y. Takenouchi, T. Ozaki, T. Miya, H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16515.

### 発表者紹介

氏名 竹ノ内 雄太 (たけのうち ゆうた)  
所属 北海道大学大学院 総合化学院  
学年 D3  
研究室 有機元素化学研究室

