

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25293003

研究課題名(和文) 2つの電子求引基で活性化されたアルケンの不斉触媒反応と効率的な不斉全合成への活用

研究課題名(英文) Catalytic Asymmetric Reactions of Alkenes Activated by Two Electron-Withdrawing Groups and Their Applications to Efficient Enantioselective Total Syntheses

研究代表者

中田 雅久 (Nakada, Masahisa)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：50198131

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,500,000円

研究成果の概要(和文)：-アルキリデン- -オキソイミドの合成法と各種不斉触媒反応([4+2], [2+2]付加環化、向山 Michael反応、細見 桜井Michael反応、Friedel-Crafts反応)の開発に成功した。-アルキリデン- -オキソホスホネートも触媒的不斉向山 Michael反応において-アルキリデン- -オキソイミドと類似の挙動を示すことを見出した。ケトンとエステルにより二重に活性化されたアルケンを利用し、(R)-homosarcosyninの不斉合成、(-)-bucidarasin AおよびCの最初の不斉全合成と絶対配置の決定に成功した。

研究成果の概要(英文)：A synthetic method of alpha-alkylidene-beta-oxo imides and their catalytic asymmetric reactions ([4+2] and [2+2] cycloadditions, Mukaiyama-Michael reaction, Hosomi-Sakurai-Michael reaction, and Friedel-Crafts reaction) have been successfully developed. alpha-alkylidene-beta-oxo phosphonates were found to show the similar property as those of alpha-alkylidene-beta-oxo imides in Mukaiyama-Michael reaction. Using alkenes doubly activated by ketone and ester, an enantioselective total synthesis of (R)-homosarcosynin, and a first enantioselective total synthesis and structural elucidation of (-)-bucidarasin A and C have been successfully achieved.

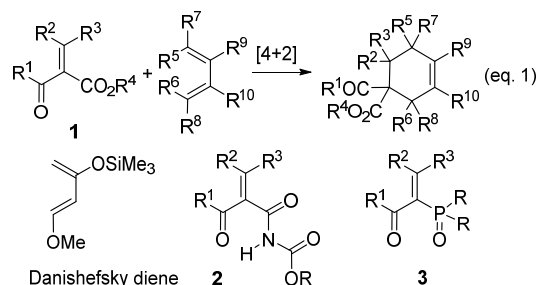
研究分野：医歯薬学

キーワード：不斉触媒反応 付加環化 Michael反応 生物活性天然物 不斉全合成

## 1. 研究開始当初の背景

我々は複数の結合を同時に、またはワンポットで形成する効率的反応に注目してきた。中でも[4+2]付加環化は原子効率が高く、複数の不斉炭素を同時に構築でき、不斉触媒反応へ展開可能であるため、有機合成上重要である。しかし、多環式天然物に多く見られるような縮環部分に全炭素四級不斉中心(4つの異なる置換基すべてが炭素原子で結合している炭素原子)が存在する構造を[4+2]付加環化により構築する場合、末端に置換基を2つもつジエンもしくはジエノフィルの使用が必要であるため、立体障害、電子的要因に起因する反応速度低下は避けられない。

$\alpha$ -アルキリデン- $\beta$ -オキシエステル **1** は、2つの電子求引基によりアルケンの電子密度が低下しているため、[4+2]付加環化 (eq. 1) に対して高い反応性を示す。実際に我々は Liebeskind-Srogl カップリングに連続して進行するワンポットでの[4+2]付加環化は速いことを見出している。



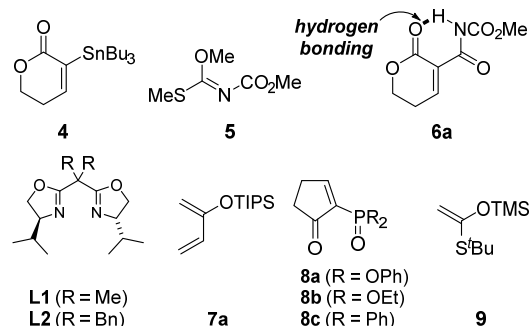
しかし、 $\alpha$ -アルキリデン- $\beta$ -オキシエステルの不斉触媒反応への利用は限定的で、鎖状ジエノフィルとして1例、環状ジエノフィルとして2例の報告があるのみである。後者の1つは $\alpha$ 位にエステル基をもつキノンの触媒的不斉[4+2]付加環化であるが、基質、ジエンが限定的で有機合成上有用な Danishefsky ジエンの反応例はない。他の1例は不斉 Ru カチオン性触媒をルイス酸として用いた $\alpha$ 位にエステル基をもつ $\alpha,\beta$ -不飽和シクロペンテノンの触媒的不斉[4+2]および[2+2]付加環化であるが、やはり基質、ジエンは限定的で Danishefsky ジエンの反応例はない。このように、 $\alpha$ -アルキリデン- $\beta$ -オキシエステルは、付加環化に有用かつ縮環部分に全炭素四級不斉中心が構築可能であるものの、不斉触媒反応においては十分に活用されていない。

そこで我々は、不斉触媒反応へ有効利用可能な $\alpha$ -アルキリデン- $\beta$ -オキシエステル**1**の代替化合物の設計・合成と反応性を検討してきた。その結果、 $\alpha$ -アルキリデン- $\beta$ -オキシイミド**2**の一般的合成法を見出し、**2**の触媒的不斉[4+2]型付加環化が高収率で高エナンチオ選択的に付加環化体を与えること、また、**2**および $\alpha$ -アルキリデン- $\beta$ -オキシホスホネート**3**の触媒的不斉 Michael 付加は高収率で高エナンチオ選択的に進行することを見出した。本手法のさらなる展開は、触媒的不斉合成による構築が困難であった光学活性化合

物の効率的合成を可能とすると期待した。

## 2. 研究の目的

2つの電子求引基で活性化されたアルケンを各種合成し、それらの付加環化、Michael 付加等の不斉触媒化について検討する。そして、好結果が得られた不斉触媒反応を生物活性天然物の不斉全合成に活用し、その効率性、一般性を検証する。



2つの電子求引基で活性化されたアルケンの効率的合成法を確立する。我々は、**4**と**5**の Liebeskind-Srogl 型カップリングで得られるイミノエーテルの加水分解により **6a** が90% (2工程) で得られることを見出した。鎖状の $\alpha$ -アルキリデン- $\beta$ -オキシイミドもこの手法による合成を目指す。また、より簡便な手法による合成法も開発する。

$\alpha$ -アルキリデン- $\beta$ -オキシイミドの各種付加環化の不斉触媒化を目指す。Cu(OTf)<sub>2</sub>とビスオキサゾリン配位子 **L1** を10 mol% 用いた **6a** とジエン **7a** の[4+2]付加環化は89%で91% ee の生成物を与えた。また、同条件下、**6a** と酸に不安定な Danishefsky diene の反応も好結果(94%, 92% ee, endo/exo = 13/1)を与えた。そこで他のジエノフィルも合成し、各種ジエンとの触媒的不斉[4+2]付加環化を検討する。また、分子内反応を含めた[2+2]、[3+2]、[5+2]など、他の触媒的不斉付加環化も検討する。

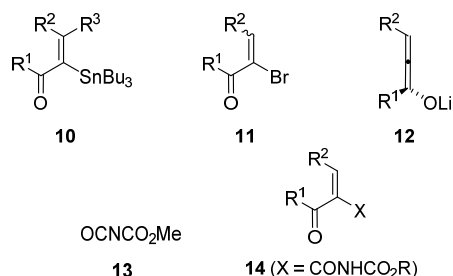
$\alpha$ -アルキリデン- $\beta$ -オキシイミドへの Michael 付加の不斉触媒化を検討する。これまでに **6a** の向山 Michael 付加、細見 桜井 Michael 付加は高収率で高エナンチオ選択的に生成物を与えることを見出している。そこで、プロピオン酸エステルのシリルエノールエーテルをはじめ、他の電子豊富な試薬の Michael 付加についても検討を進める。

$\alpha$ -アルキリデン- $\beta$ -オキシホスホネートの Michael 付加の不斉触媒化を検討する。Cu(OTf)<sub>2</sub>とビスオキサゾリン配位子 **L2** を20 mol% 用いた **8** と **9** の向山 Michael 付加は87%で93% ee の生成物を与えた。そこで、さらなるエナンチオ選択性の向上、プロピオン酸エステルのシリルエノールエーテル、アシルシラン、メタリルシランとの反応、Horner-Wadsworth-Emmons (HWE) 反応を連続させる手法を検討する。また、 $\alpha$ -アルキリデン- $\beta$ -オキシホスホネートと各種ジエンの[4+2]付加環化も検討する。

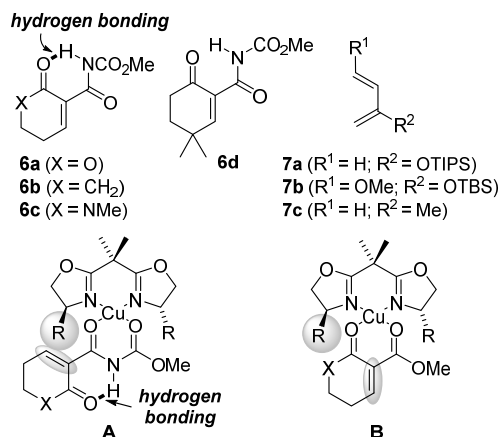
上記不斉触媒反応の開発に併せて、その生物活性多環式天然物の効率的な不斉全合成への活用を検討する。

### 3. 研究の方法

(1)  $\alpha$ -アルキリデン- $\beta$ -オキシイミド、ホスホネートの効率的合成法の確立： $\alpha$ -アルキリデン- $\beta$ -オキシイミド **2** はアルケン部位の電子密度が低下しているため、塩基性条件下に自己縮合を起こすので不安定である。しかし、Liebeskind-Srogl 型カップリングを利用すると **10** と **5** から **2** が高収率で合成できる。この手法を各種イミドの合成に適用し、一般性を検証する。また、簡便な手法として、**11** のハロゲン リチウム交換により発生させたアレノレート **12** をイソシアネート **13** と反応させ、 $\alpha$ -アルキリデン- $\beta$ -オキシイミドを合成する手法を開発する。アレノレート **12** は立体障害の少ないエノレート面で **13** と優先的に反応するため、**14** が立体選択的に生成すると予想される。 $\alpha$ -アルキリデン- $\beta$ -オキシホスホネートは、調製容易な $\beta$ -オキシホスホネートへの二重結合導入による合成を検討する。



(2)  $\alpha$ -アルキリデン- $\beta$ -オキシイミドの各種付加環化の不斉触媒化：



**6a** の分子内水素結合が立体配座を固定し、不斉触媒にイミドの2つのカルボニル酸素が配位するため(下図A)、対応するエステル体が不斉触媒に配位する場合(下図B)に比べ、アルケン部分は不斉配位子の不斉環境をより効果的に受けるので、**6a** と **7a** の[4+2]付加環化は高エナンチオ選択的に進行すると考えられる。そこで、生成物の絶対配置をX線結晶構造解析により確認し、この仮説を検証する。**6a**、**6a** 以外のイミド **6b-d** と、各種ジエン **7a-c** との[4+2]付加環化、電子豊富なアルキン、アルケンとの[2+2]付加環化の不斉触媒化も検討する。

(3)  $\alpha$ -アルキリデン- $\beta$ -オキシイミドのMichael受容体としての活用：**6a** と **9** の向山 Michael

反応を検討する。また、**6a** とプロピオン酸エステルのシリルエノールエーテルの反応をジアステレオ選択性獲得も含め検討する。**6a** とメタリルシランの細見 桜井 Michael 付加を検討する。アリルシラン、電子豊富な複素環化合物の Michael 付加についても検討する。(4)  $\alpha$ -アルキリデン- $\beta$ -オキシホスホネートのMichael受容体およびジエノフィルとしての活用：**8** と **9** の向山 Michael 反応を検討する。他の Michael ドナー(プロピオン酸エステルのシリルエノールエーテル、メタリルシラン、アリルシラン、電子豊富な複素環化合物等)との反応も検討する。**8** の向山 Michael 反応による生成物はシリルエノールエーテルとして存在していると考えられるので、TBAF、TASF 等を作用させ、アルデヒドとの連続HWE反応を検討する。

(5) 生物活性天然物の全合成研究：上記(1)-(4)の不斉触媒反応の開発と、2つの電子求引基で活性化されたアルケンの反応を鍵工程とする不斉全合成を同時進行で検討する。

### 4. 研究成果

(1)  $\alpha$ -アルキリデン- $\beta$ -オキシイミド、ホスホネートの効率的合成法の確立：各種有機スズ化合物および有機ホウ素化合物と **5** の Liebeskind-Srogl 型カップリングと続くイミノエーテルの酸加水分解により対応する  $\alpha$ -アルキリデン- $\beta$ -オキシイミドの合成が一般性を有することを確認した。ただし、この手法に置いては、反応基質として有機スズ化合物を用意しなくてはならないこと、酸に敏感な官能基を有する基質には適用困難であることなど問題があった。そこで、この問題に対応可能な  $\alpha$ -ハロ- $\alpha,\beta$ -不飽和カルボニル化合物から  $\alpha$ -アルキリデン- $\beta$ -オキシイミドを直截的に合成する方法の開発に取り組んだ。

3-iodo-1-methyl-5,6-dihydropyridin

-2(1H)-one **15a** のハロゲン 金属

交換と続く **13** との反応は、所望

の  $\alpha$ -アルキリデン- $\beta$ -オキシイミ

ド **6c** を与える直截的合成法であ

る。しかし、**15a** と有機リチウム

試薬から発生する活性種 **15b** が

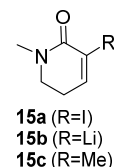
反応性に富み、短寿命であるため、この手法

は **6c** の合成には適さない。実際、-78 °C で **15a**

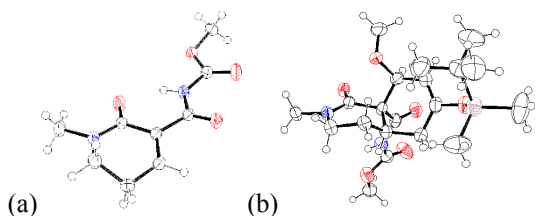
と *s*-BuLi を反応させた後、MeOTf と反応させても **15c** の収率は1%であった。しかし、

フロー法では **15c** の収率は66%に向上することを確認した。今後、**13** を用いる反応をフロー法で検討し、 $\alpha$ -アルキリデン- $\beta$ -オキシホスホネートの合成への適用も検討する。

(2)  $\alpha$ -アルキリデン- $\beta$ -オキシイミドの各種付加環化の不斉触媒化：2 価の銅塩とビスオキサゾリン配位子からなる錯体を触媒として用いた  $\alpha$ -アルキリデン- $\beta$ -オキシイミド **6a-d** とジエン **7a-c** の[4+2]付加環化反応は全炭素四級不斉中心を含む付加環化生成物を高収率で高エナンチオ選択的(92 - 99% ee)に与えた。**6c** の X 線結晶構造解析(下図(a))と <sup>1</sup>H-NMR スペクトルは N-H の分子内水素結

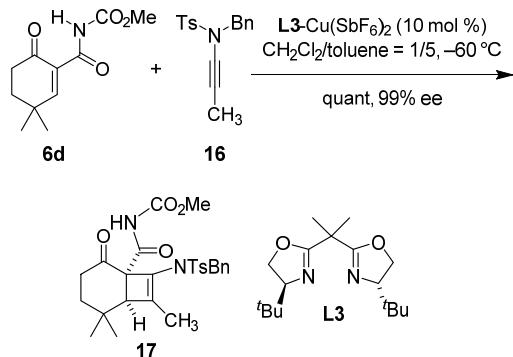


合を示唆していた。

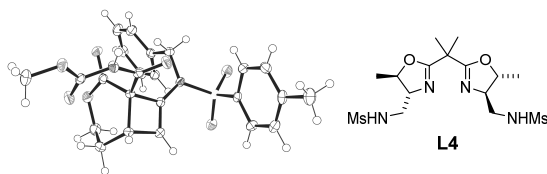


また、6c と 7b の反応生成物の絶対配置は X 線結晶構造解析 (上図(b)) により決定できた。その結果は、我々が想定している錯体 A の立体的遮蔽が小さい側で優先的に反応が進行していることを支持するものであった。

$\alpha$ -アルキリデン $\beta$ -オキソイミド類とイナミド類の形式的不斉[2+2]反応がビスオキサゾリン配位子 Cu(II)錯体を触媒とすると、全炭素四級不斉中心を有する生成物を高エナンチオ選択的に高収率で与えることを見出した。 $\alpha$ -アルキリデン $\beta$ -オキソイミド類は二つの電子求引性基により活性化されているため、この不斉触媒反応においては、L3-Cu(SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> を触媒として用いると 6d のように反応点が四級炭素の隣にある化合物でも 16 との反応は問題なく進行し、生成物 17 を定量的に 99% ee で与える。



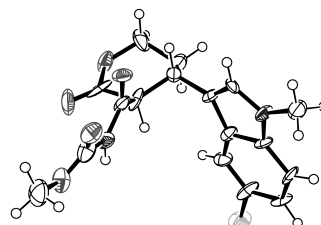
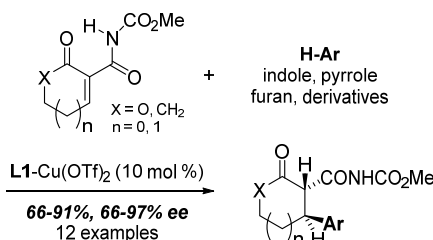
6a と 16 の反応を L4-Cu(OTf)<sub>2</sub> を触媒として行うと収率 97% で 96% ee の生成物が得られた。この生成物の X 線結晶構造解析を下に示す。この反応のエナンチオ選択性も錯体 A の立体的遮蔽が小さい側で優先的に反応が進行していることを支持するものであった。



$\alpha$ -アルキリデン $\beta$ -オキソイミド類は、ビスオキサゾリン配位子 Cu(II)錯体を触媒とすると、各種複素環化合物との Friedel-Crafts 反応が高エナンチオ選択的に高収率で進行することを見出した。

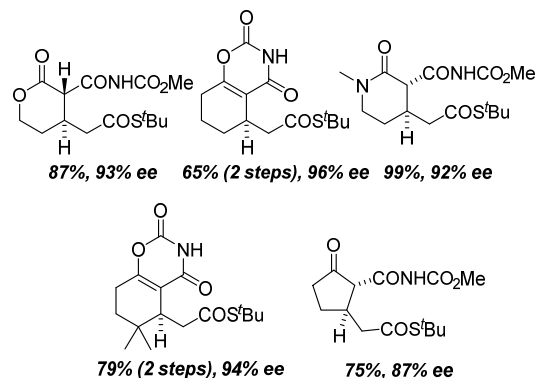
6a と 5-chloro-1-methyl-1H-indole の反応を L1-Cu(OTf)<sub>2</sub> を触媒として行うと収率 86% で 93% ee の生成物が得られた。この生成物の X 線結晶構造解析を下に示す。この反応のエナンチオ選択性も錯体 A の立体的遮蔽が小さい側で優先的に反応が進行していることを

支持するものであった。



### (3) $\alpha$ -アルキリデン- $\beta$ -オキソイミドの Michael 受容体としての活用: 6a と 9 の向山

Michael 反応は収率 87% で 93% ee の生成物を与えた。6b、6c の生成物はイミド部分が環化した生成物が副生したため、酸処理により環化した生成物に変換して収率を算出した。反応点が四級炭素の隣にある 6c の反応も問題なく進行した。シクロペンテノン由来の $\alpha$ -アルキリデン $\beta$ -オキソイミドの反応においては、生成物の ee は若干低下した。これはシクロペンテノンの構造においては、分子内水素結合は距離が長くなるため弱まるので、エナンチオ選択性の低下を招いたと解釈している。



6a とメタリルシランの細見 桜井 Michael 反応は、石原らが報告した配位子 L4 (J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 17762) を用いると収率 95% で 92% ee の生成物を与えた。6b とメタリルシランの反応では、収率 90% で 97% ee の生成物を得た。

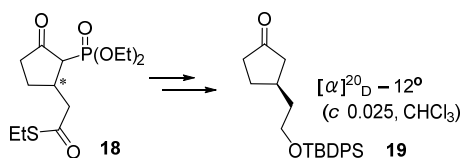
すべての反応生成物は、既知化合物に誘導し、比旋光度の符号の比較により生成物の絶対配置を決定した。その結果、この反応のエナンチオ選択性も錯体 A の立体的遮蔽が小さい側で優先的に反応が進行していることを支持するものであった。

(4)  $\alpha$ -アルキリデン- $\beta$ -オキソホスホネートの Michael 受容体およびジエノフィルとしての活用: ビスオキサゾリン Cu(II)触媒存在下、8a とアリルトリメチルシランの反応は進行しなかったが、-78 °C で L3-Cu(OTf)<sub>2</sub> を 5 等量用いると、8a とトリブチルスズの反応が進行

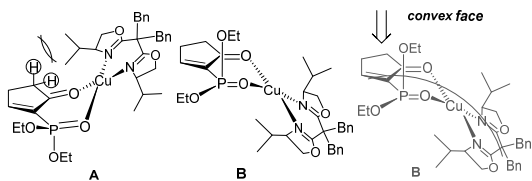
し、97% ee の生成物を 78% で得た。生成物の絶対配置は X 線結晶構造解析により決定することができた。

リン上の置換基が OPh 基の基質 **8a** を用いて不斉配位子を種々検討した。その結果、化学量論量の Cu(OTf)<sub>2</sub>、L3 のビスオキサゾリン配位子を用いると収率 93%、93% ee で所望の付加体 **18** を得た。リン上の置換基が OEt (**8b**) および Ph (**8c**) の基質についても検討した。**8b** では L2 を用いたときに最も良い結果 (91%、91% ee) となった。**8c** の場合では L3 を用いた時に最も高い選択性で生成物を与えた (54%、80% ee)。このように、いずれの基質でも良好なエナンチオ選択性が発現し、比較的嵩の小さい OEt 基を持つ **8b** でも高収率、高エナンチオ選択的に反応が進行することを見出した。また、興味深い点として、いずれの基質においても、'Bu 基の置換したビスオキサゾリン配位子 L3 を用いた場合に、配位子 L1、L2 を用いた場合と比較して生成物は逆のエナンチオマーとなった。

生成物 **18** は既知化合物 **19** に誘導し、**19** の比旋光度の符号を文献値と比較することにより、**18** の絶対配置を決定した。



本不斉触媒反応におけるエナンチオ選択性の発現について考察した。まず、リン上の置換基が OEt 基の基質 **8b** において最も高いエナンチオ選択性を示したビスオキサゾリン配位子 L2 を用いた場合について考察する。本反応において考える二つの boat 型のコンフォーマーを下に示す。

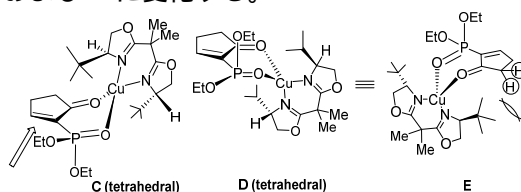


上側に折れ曲がった boat 型をしているものが A、下側に折れ曲がった boat 型をしているのが B である。A はビスオキサゾリン配位子の置換基と基質の環上水素原子との立体反発によって不安定と考えられる。一方、B はリン酸エステル部位の反発が考えられるが、リン酸エステルの二つの置換基は自由度が高く、ビスオキサゾリンリガンドの置換基との反発を避けることができる。そのため、Bの方がエネルギー的に有利であり、Bで反応が進行する方が有利と考えられる。ここで 6 員環部位が boat 型のコンフォメーションをとっているため、錯体分子が歪んだ構造となり、convex 面であるエノン上面からのシリルエノールエーテルの接近が優先し、エナンチオ選択性が発現していると考えられる。

用いる不斉配位子の種類によって立体選

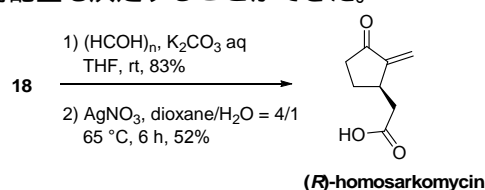
択性が逆転した結果について考察した。ビスオキサゾリン配位子 L3 を用いた場合、配位子 L1、L2 を用いた場合と逆のエナンチオマーを与える結果となった。これは、基質と不斉配位子 - Cu(II)錯体で形成されるキレート錯体の構造に起因すると考えられる。二つのカルボニル基と二価の銅-ビスオキサゾリンリガンドは平面四配位構造をとることが知られている。 $\alpha$ -アルキリデン  $\beta$ -ケトホスホネートの錯体では、嵩高いホスホネートにより、大きな立体反発が生じると考えられるため、平面四配位構造の歪みは大きくなると推測される。すなわち、'Bu 基の有するビスオキサゾリン配位子を用いた場合にエナンチオ選択性が逆転する理由として、'Bu 基の立体障害の影響により平面四配位構造から四面体構造へ移行したことが考えられる (下図)。

'Bu 基の置換したビスオキサゾリン配位子では、A および B のような平面四配位型の錯体構造からビスオキサゾリン配位子がねじれることによって tetrahedral 型の錯体構造 C および D に変化する。



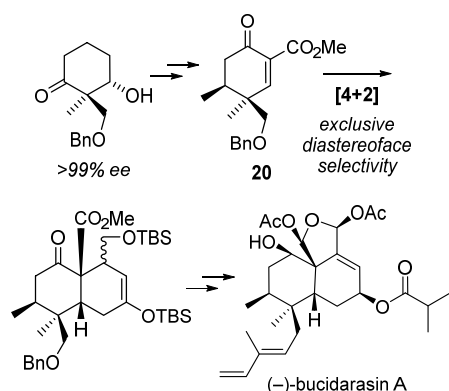
ここで D の構造では、E に示すように 'Bu 基と環上水素原子との間で立体反発が生じる。このため、C の錯体構造が最も安定であると考えられる。C においてエノンの上面は 'Bu 基によって遮蔽されており、また concave 面からの求核剤の接近は起こりにくい。それによってエノンの下面より反応が進行し、選択性が発現するものだと考えられる。

**8b** と **9** の向山 Michael 反応は収率 91% で 91% ee の生成物 **18** を与えた。**18** とホルマリンの HWE 反応、続く加水分解により (*R*)-homosarkomycin の合成を達成し、**18** の絶対配置も決定することができた。



(5) 生物活性天然物の全合成研究：  
(-)-bucidarasin A および C の最初の不斉全合成を達成した。この不斉全合成においては、ケトンとエステルにより二重に活性化されたジエノフィル **20** の高立体選択的 [4+2] 付加環化を鍵反応とした。この [4+2] 付加環化反応においては、SnCl<sub>4</sub> を触媒とすると高立体選択的な不斉誘導が見られたため、不斉触媒の利用は不必要であった。また、この全合成では、当研究室で開発したキラルビルディングブロックの利用、種々の高立体選択的反応 (水酸基利用水素化、[4+2] 付加環化、ケトンの還元、C9 位側鎖の構築、2 つの OAc 基を備え

た THF 環形成)を特徴としている。本合成研究の結果、天然由来の(-)-bucidasin A および C の絶対配置が明らかとなった。(-)-bucidasin A、C、および合成中間体の生物活性試験を検討中である。



## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計9件)(すべて査読有)

Oyama, H.; Orimoto, K.; Niwa, T.; Nakada, M. Highly Enantioselective Catalytic Asymmetric Mukaiyama–Michael Reactions of Cyclic  $\alpha$ -Alkylidene  $\beta$ -Oxo Imides, *Tetrahedron: Asymmetry* **2015**, 26, 262–270 (査読有).

Oyama, H.; Nakada, M. Highly Enantioselective Catalytic Friedel–Crafts Reactions of Cyclic  $\alpha$ -Alkylidene  $\beta$ -Oxo Imides, *Tetrahedron: Asymmetry* **2015**, 26, 195–202 (査読有).

Enomoto, K.; Oyama, H.; Nakada, M. Highly Enantioselective Catalytic Asymmetric [2+2] Cycloadditions of Cyclic  $\alpha$ -Alkylidene  $\beta$ -Oxo Imides with Ynamides, *Chem.–Eur. J.* **2015**, 21, 2798–2802. (査読有).

Usui, K.; Kanbe, M.; Nakada, M. Enantioselective Total Synthesis of (+)-Bucidasin C and Elucidation of the Absolute Configuration, *Org. Lett.* **2014**, 16, 4734–4737 (査読有).

Orimoto, K.; Tomizawa, T. Oyama, H.; Namera, Y.; Niwa, T.; Nakada, M. Preparation of Imides via the Palladium-Catalyzed Coupling Reaction of Organostannanes with Methyl *N*-[Methoxy(methylthio)methylene]carbamate, *Heterocycles* **2013**, 87(4), 827–840 (査読有).

Orimoto, K.; Oyama, H.; Namera, Y.; Niwa, T.; Nakada, M. Catalytic Asymmetric [4+2] Cycloadditions and Hosomi–Sakurai Reactions of  $\alpha$ -Alkylidene  $\beta$ -Keto Imides, *Org. Lett.* **2013**, 15, 768–771 (査読有).

その他 3 件

[学会発表](計14件)(うち招待講演1件)

小室勝洋、永木愛一郎、吉田潤一、中田雅久、フロー法を用いたハロゲン リチウム交換反応による $\alpha$ -アルキリデン $\beta$ -オキソリチウ

ム種の発生と反応、日本化学会第96春季年会(2016)、2016年03月24日、同志社大学(京都府・京田辺市)

Masahisa Nakada, Asymmetric Total Synthesis of Bioactive Polycyclic Natural Products, the 25th Symposium on Optically Active Compounds, 2015年11月27日、Nagai Memorial Hall (Tokyo, shibuya) (招待講演)

大山陽文、榎本和朗、中田雅久、 $\alpha$ -アルキリデン  $\beta$ -オキソイミドの触媒的不斉フリーデル–クラフツ反応、日本化学会 第95春季年会(2015)、2015年03月28日、日本大学(千葉県・舟橋市)

ENOMOTO, Kazuaki; OYAMA, Harufumi; NAKADA, Masahisa, Catalytic Asymmetric [2+2] Cycloadditions of  $\alpha$ -Alkylidene  $\beta$ -Oxo Imides, 日本化学会 第95春季年会(2015)、2015年03月28日、日本大学(千葉県・船橋市)

臼井研二、神戸美咲、中田雅久、clerodane型ジテルペン bucidarasin A および C の初の不斉全合成と絶対配置決定、第56回天然有機化合物討論会、2014年10月16日、高知県立県民文化ホール(高知県・高知市)

Harufumi OYAMA, Kazuaki ENOMOTO, Kohei ORIMOTO, and Masahisa NAKADA, Highly Enantioselective Catalytic Asymmetric Reactions of Hydrogen-Bonded  $\alpha$ -Alkylidene  $\beta$ -Keto Imides, the XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014), 2014年07月14日、Royton Sapporo (Hotel) (Hokkaido, Sapporo)

永谷 幸太郎、南 篤志、中田 雅久、環状不飽和ケトリン酸エステルの触媒的不斉 Michael 反応、日本化学会第94春季年会、2014年03月29日、名古屋大学(愛知県・名古屋市)

大山陽文、折本浩平、中田雅久、 $\alpha$ -アルキリデン $\beta$ -ケトイミドの不斉触媒反応への活用、第65回有機合成化学協会関東支部シンポジウム、2013年05月18日、新潟薬科大学(新潟県・新潟市)

その他 6 件

[その他]  
ホームページ等  
<http://www.chem.waseda.ac.jp/nakada/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中田 雅久 (NAKADA, Masahisa)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：10198131