

パラジウム触媒を用いた三成分連結反応による共役エンインホモアリルアルコールの合成

(富大院理工¹・岩手大理工²) ○坂本 樹里¹・堀野 良和¹・是永 敏伸²

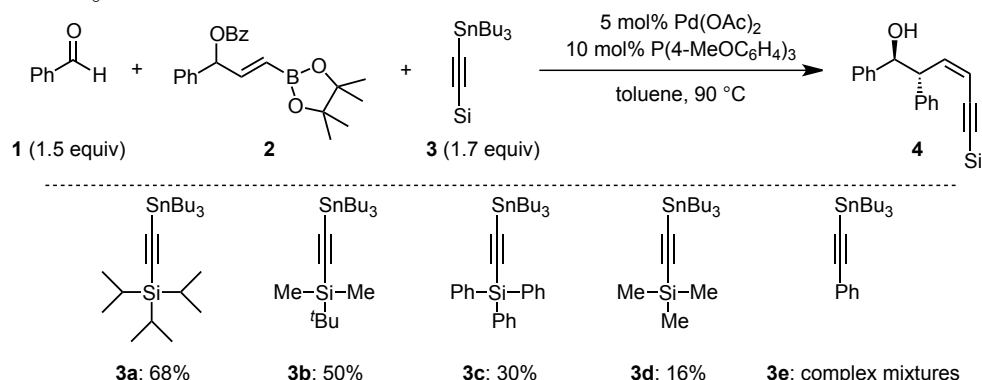
Palladium-Catalyzed Diastereoselective Synthesis of (Z)-Conjugated Enynyl Homoallylic Alcohols (¹*Graduate School of Science and Engineering, Toyama University*, ²*Faculty of Engineering, Iwate University*) ○Juri Sakamoto,¹ Yoshikazu Horino,¹ Toshinobu Korenaga²

Homoallylic alcohols possessing conjugated enyne are useful building blocks, and found in natural products and bioactive compounds. However, it is still difficult to synthesize the (Z)-conjugated enynyl homoallylic alcohols stereoselectively. We herein report the first palladium-catalyzed diastereoselective synthetic method for providing (Z)-conjugated enynyl homoallylic alcohols. Palladium-catalyzed reaction of benzaldehyde **1**, γ -boryl-substituted allyl benzoate **2** and TIPS-substituted alkynylstannane **3a** in toluene at 90 °C gave desired product **4** in 68% yield. It was found that the bulkiness of alkyne terminus was important role in the three-component reaction. For example, use of TBS, TPS, and TMS groups instead of a sterically hindered TIPS group afforded **4** in 50%, 30% and 16% yield, respectively.

Keywords : Palladium; Three-component reaction; Allylation; Alkynylstannane; Conjugated enyne

共役エンインホモアリルアルコールは有用な合成中間体であり天然物や生理活性物質の骨格にも見られる。しかしながら、Z体の共役エンインホモアリルアルコールをジアステレオ選択的に合成する触媒的手法は開発されていない。今回、パラジウム触媒存在下、アルデヒド **1** と γ -ボリル置換アリルベンゾエート **2** とアルキニルスズ **3** との反応を行うと、三成分連結型の反応が進行し Z体の共役エンインホモアリルアルコールが高いジアステレオ選択性で得られることを見出した (Scheme 1)。

酢酸パラジウムとトリス(4-メトキシフェニル)ホスフィン存在下、ベンズアルデヒド **1** と基質 **2** とアルキニルスズ **3a** との反応をトルエン溶媒中 90 °C の加熱条件で行ったところ、**4** が 68%の単離収率で得られた。ケイ素上の置換基の立体的な高さの影響は顕著で、置換基が嵩高くなるにつれて生成物の収率が向上した。興味深いことに、本反応は π -アリルパラジウム種の極性転換反応を経由して進行していることがわかった。



Scheme 1. Effect of substituent of alkyne terminus.