

パラジウム触媒を用いた α, γ -二置換アリルシランの新規発生法とアルデヒドのアリル化反応

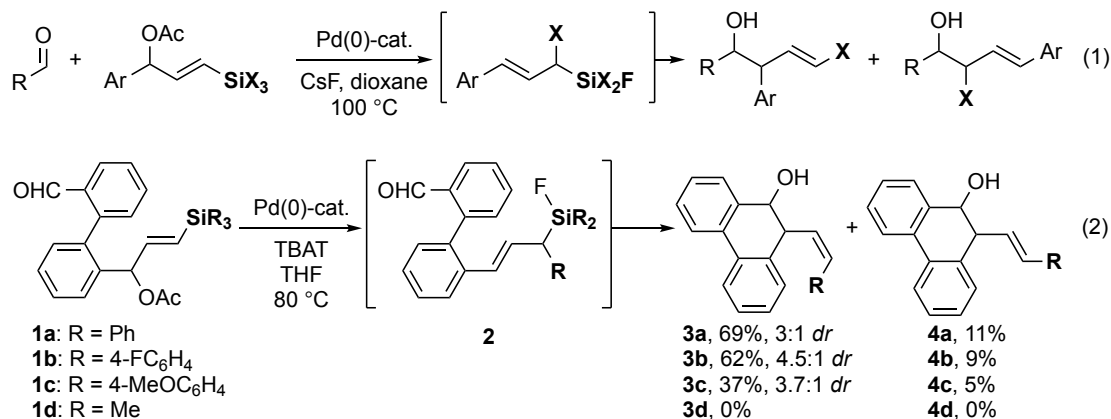
(富山大院理工) ○石橋 眞瑤・堀野 良和

Palladium-Catalyzed Formation of α, γ -Disubstituted Allylsilanes and Application to Carbonyl Allylation (*Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama*)
○Mayo Ishibashi, Yoshikazu Horino

The palladium-catalyzed reaction of γ -silylated allyl acetates with aldehydes in the presence of fluoride ion induced a barely reported 1,2-shift of a substituent on silicon to produce α, γ -disubstituted allylsilanes in situ, which then successfully underwent the Hosomi-Sakurai type allylation of aldehydes to give homoallylic alcohols as mixtures of regio- and diastereomers. To prevent such regio- and stereoselective issues, the intramolecular version was also examined. The intramolecular reaction proceeded regioselectively and afforded the corresponding homoallylic alcohols with good to high diastereoselectivity.

Keywords : Palladium; Allylsilane; 1,2-Shift; Allylation; Homoallylic alcohol

アリルシランを用いるアリル化反応は、有機合成において重要な炭素-炭素結合形成反応の一つである。しかしながら、 α, γ -二置換アリルシランの位置選択的な合成は一般的に困難である。当研究室では、パラジウム触媒とフッ化セシウム存在下、 γ -シリル置換アリルアセテートとアルデヒドとの反応をジオキサン溶媒中 100 °C で行くと、シリル基上の置換基の 1,2-転位を伴いながら系中で α, γ -二置換アリルシランが生成し、これがアルデヒドと反応することでホモアリルアルコールを与えることを見出した(式 1)¹⁾。しかしながら、分子間反応では、位置および立体選択性を制御することが困難であったため分子内反応を検討した。パラジウム触媒と TBAT 存在下、基質 **1a** の分子内アリル化反応を検討したところ反応は位置選択的に進行し、**3a** および **4a** をそれぞれ与えた(式 2)。ケイ素上の置換基の検討を行ったところ、ケイ素上に電子求引性基が置換した基質 **1b** の方が、電子供与性基が置換した基質 **1c** よりも高い収率で目的生成物を与えることがわかった。一方、トリメチルシリル基のようなアルキル基が置換した基質 **1d** では反応が進行しなかった。



1) Y. Horino, M. Ishibashi, K. Nakasai, T. Korenaga, *Tetrahedron*, **2020**, 70, 131493.