

光と銅触媒の協働作用によるアシルシランとシリルエノールエーテルからのシクロプロパン形成反応

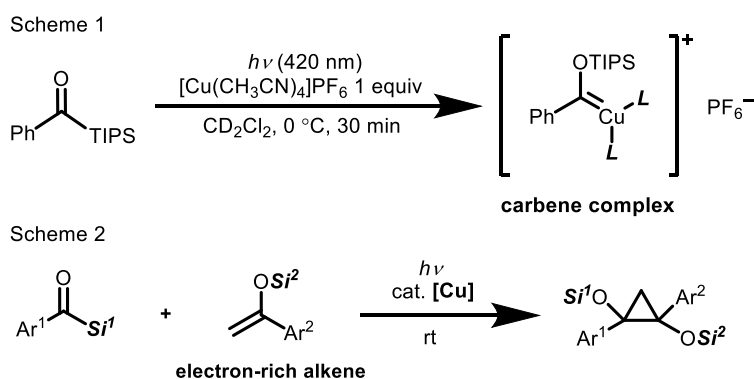
(学習院大理) ○折腹 くるみ・竹内 太壱・石田 健人・草間 博之

Copper-Catalyzed Cyclopropanation of Silyl Enol Ethers with Acylsilanes under Photoirradiation Conditions (*Faculty of Science, Gakushuin University*) ○Kurumi Orihara, Taiichi Takeuchi, Kento Ishida, Hiroyuki Kusama

It has been known that photoexcited state of acylsilanes readily undergoes 1,2-silyl migration to generate transient siloxycarbenes.¹⁾ Thus-generated siloxycarbenes generally exhibit nucleophilic character, but recently, we found that siloxycarbenes directly reacted with appropriate copper salt to generate electrophilic copper – carbene complexes.²⁾ On the basis of the above result, we examined the reaction of siloxycarbenes with electron-rich alkenes in the presence of copper salt and found that the catalytic cyclopropanation reaction between acylsilanes and silyl enol ethers proceeded under photoirradiation conditions.

Keywords : carbene complex, acylsilane, cyclopropanation, copper

アシルシランに対し適切な波長の光照射を行うと、シリル基の転位が進行してシロキシカルベンを生じることが知られている¹⁾。このカルベンは一般に求核的性質を示すが、最近当研究室では、適切な銅塩の存在下でシロキシカルベンを発生させると銅-シロキシカルベン錯体が形成され (Scheme 1)、カルベン炭素が求電子の性質へと極性転換されることを明らかにしている²⁾。本研究ではこの知見を元にアシルシランとシリルエノールエーテルとの反応を検討したところ、銅塩の存在下、室温にて光照射を行うと、触媒的にシクロプロパン形成反応が進行することを見出した (Scheme 2)。



1) a) A. G. Brook, J. M. Duff, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 454-455, b) W. Kirmse, M. Guth, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10838-10849.

2) T. Takeuchi, T. Aoyama, K. Orihara, K. Ishida, H. Kusama, *Org. Lett.* **2021**, 23, 9490-9494.