

位置およびエナンチオ選択的鎖状交差二量化反応によるキラルシリル化スキップジエンの合成

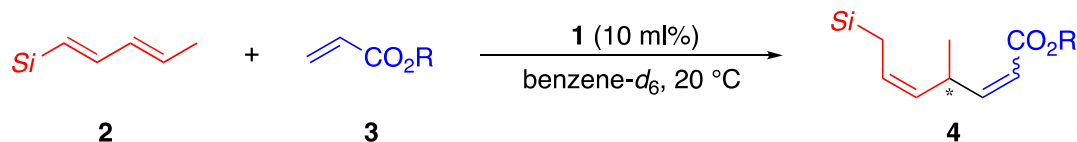
(東農工大院工) ○橋本 莉奈・清田 小織・小峰 伸之・平野 雅文

R regio- and Enantioselective Linear Cross-Dimerization Giving Chiral Silylated Skipped Dienes (*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*) ○ Rina Hashimoto, Sayori Kiyota, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano

1,4-Dienes, which are also called skipped dienes, are important substructures found widely in natural products and pharmaceutical molecules. Nonetheless, their regio- and enantioselective synthesis is still difficult today. We recently reported a chiral Ru(0) complex [Ru(naphthalene){(*1S,4S*)-1,7,7-trimethyl-2,5-diphenylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene}] (**1**)¹⁾ and preliminary catalytic synthesis of enantioselective borylated skipped-dienes.²⁾ Herein we disclose the cross-dimerizations of (*1E,3E*)-1,3-pentadienylsilanes (**2**) with acrylates (**3**) giving chiral silylated skipped dienes with a chiral center at the C4-position. Treatment of (*1E,3E*)-1,3-pentadienyltrimethylsilane (**2a**) with methyl acrylate (**3a**) catalyzed by **1** (10 mol%) in benzene at 20 °C produces the corresponding skipped diene **4aa** in 77% yield [(*2E,5Z*)/(*2Z,5Z*) = 14/86] with excellent enantiomeric excess [>99% ee]. **2a** also reacts with ethyl and *tert*-butyl acrylates to give (*2Z,5Z*)-**4** in moderate yields.

Keywords : Enantioselective Reaction; Linear Cross-Dimerization; Silylated Skipped Dienes

1,4-ジエンはスキップジエンともよばれ、その骨格は天然物や医薬品に多く見られる。しかし、位置およびエナンチオ選択的なスキップジエン骨格の構築は現在もなお困難である。過年度当研究室ではキラルルテニウム(0)錯体[Ru(naphthalene){(*1S,4S*)-1,7,7-trimethyl-2,5-diphenylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene}] (**1**)の合成¹⁾、および**1**を触媒としたキラルシリル化スキップジエンの合成に成功している²⁾。本研究では反応性官能基としてシリル基に注目し、(*1E,3E*)-1,3-ペンタジエニルシラン(**2**)とアクリル酸誘導体(**3**)を出発物質として、4位の炭素に不斉中心を有するキラルシリル化スキップジエンの触媒的合成について報告する。**1** (10 mol%)を触媒とした(*1E,3E*)-1,3-ペンタジエニルトリメチルシラン(**2a**)とアクリル酸メチル(**3a**)の反応では、ベンゼン中、20 °Cにおいて収率 77% [(*2E,5Z*)/(*2Z,5Z*) = 14/86]でキラルスキップジエン生成物**4aa**が得られた。(*2E,5Z*)-および(*2Z,5Z*)-**4aa**はいずれも>99% eeの高い不斉収率で生成した。**2a**はアクリル酸エチルやアクリル酸 *tert*-ブチルとも反応し、中程度の収率でシリル化スキップジエン(*2Z,5Z*)-**4**のみが生成した。



- 1) M. Hirano, S. Machida, R. Abe, T. Mishina, N. Komine, H. -L. Wu, *Organometallics*, **2021**, *40*, 3370.
- 2) 内野、小峰、平野、第 67 回有機金属化学討論会, PA-48, (2021).