

カリウムホモエノラート等価体を経る、アリルアルコールのβ位官能基化シリルエノールエーテルへの変換反応

(岐阜大工) ○林 陸生・崔 允寛

Transformation of Allylic Alcohols to β-Functionalized Silyl Enol Ethers via Potassium Homoenolate Equivalents (*Faculty of Engineering, Gifu University*) ○Rikuo Hayashi, Masahiro Sai

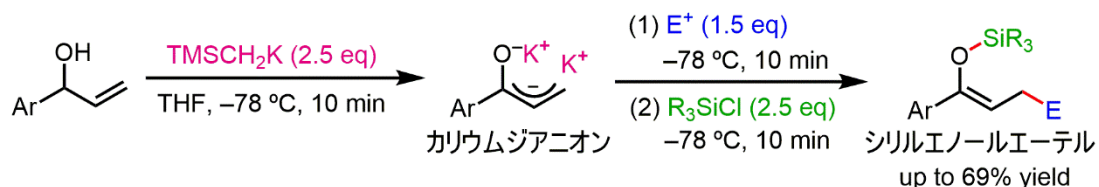
Silyl enol ethers are useful intermediates for the synthesis of α-functionalized carbonyl compounds. Thus, the development of efficient methods for the synthesis of silyl enol ethers bearing a variety of functional groups at the β-position leads to the construction of complex carbonyl molecules. Although various catalytic systems have been developed for this purpose, such methods suffer from several drawbacks, such as narrow substrate scope. We have recently succeeded in the preparation of potassium dianions acting as homoenolate equivalents from allylic alcohols. In this study, we achieved the synthesis of β-functionalized silyl enol ethers from allylic alcohols by β-functionalization of in-situ-generated potassium dianions followed by *O*-silylation of the resulting enolates with silyl chlorides.

Allylic alcohols were treated with (trimethylsilyl)methylpotassium (2.5 eq) in tetrahydrofuran at −78 °C for 10 min. Subsequently, in-situ-generated potassium dianions were reacted with various electrophiles followed by the addition of silyl chlorides, providing the desired β-functionalized silyl enol ethers in good yields.

Keywords : Potassium; Allylic alcohols; Dianions; Homoenolates; Silyl enol ethers

シリルエノールエーテルは、カルボニル化合物のα位に選択的に求電子剤を導入できる重要な合成中間体である。そのため、β位に様々な官能基を有するシリルエノールエーテルの効率的な合成法の開発は、複雑なカルボニル化合物の創出につながると期待される。本目的のためにこれまで様々な触媒系が開発されているが、基質の適用範囲が極めて狭いという問題があった¹⁾。近年、当研究室ではアリルアルコールを前駆体として用いることで、カリウムホモエノラート等価体であるカリウムジアニオンの調製に成功している。本研究では、カリウムジアニオンを求電子剤とβ位で反応させた後、生じるエノラートをシリルクロライドで捕捉することで、β位官能基化シリルエノールエーテルの合成を達成した。

アリルアルコールを 2.5 当量の(トリメチルシリル)メチルカリウムとテトラヒドロフラン溶媒中−78 °C で 10 分間反応させた。生じるカリウムジアニオンを様々な求電子剤 (E⁺) と反応させた後、シリルクロライドを続けて加えることで、目的とするβ位が選択的に修飾されたシリルエノールエーテルが良好な収率で得られた。



1) a) J. Cuthbertson, D. MacMillan, *Nature*, **2015**, 519, 74; b) K. Ohmatsu, T. Nakashima, M. Sato, T. Ooi, *Nat. Commun.* **2019**, 10, 2706.