金属ストロンチウムを用いる新しい形のシリルエーテル化反応の 開発

(徳島大学¹) ○三好亜季¹・宮崎 泰彰・久保 誠輝・上野雅晴¹・三好德和¹ Development of a new method of silyl etherification using metallic strontium (¹Tokushima University)○Aki Miyoshi,¹ Yasuaki Miyazaki, Shigeki Kubo, Masaharu Ueno,¹ Norikazu Miyoshi¹

Strontium (Sr) is an element with atomic number 38, located in the fifth period of the second group (alkaline earth metals), which has a relatively high crustal abundance ratio. Metallic strontium and strontium compounds are relatively inexpensive and have little toxicity, and there are few reports of their application in organic synthesis, except in our laboratory. However, we have been revealing the new and unique properties of metallic strontium.

In the present study, we have investigated the silyl ether protection of secondary alcohols by applying, our previous finding reaction, the dialkylation of esters using metallic strontium. Alcohols protection with silyl ethers is still an essential operation in selective organic chemistry, and a convenient method introducing various bulky silyl groups to alcohols is still one of the most important issues. As a result of various investigations, we have found a new method of silyl etherification using the most readily available and relatively inexpensive silyl chlorides with quantitative yields, and we will report the details including the reaction mechanism.

ストロンチウム(Sr)は地殻存在比が比較的高い第 2 族第 5 周期(アルカリ土類金属) に位置する原子番号 38 の元素である。ストロンチウム金属およびストロンチウム化合物は毒性もほとんどなく比較的安価であり、様々な化合物が市販されているが、有機合成反応に応用した報告例は当研究室を除いてほとんどない。そして、我々の研究室では、これまで金属ストロンチウムの独自で新たな性質を明らかにしてきた。

今回、既に我々が見出している金属ストロンチウムを用いたエステルのジアルキル化反応¹⁾を応用し、第二級アルコールのシリルエーテル保護反応の検討を行った。シリルエーテルによる保護は、選択的有機合成化学において現在も必要不可欠な操作であり、種々の嵩高いシリル基をアルコールに簡便に導入する手法は未だ重要な課題の一つである。種々検討の結果、最も入手容易で比較的安価なシリルクロリドを用いる今までとは異なる新しい形の定量的なシリルエーテル化手法を見いだしたので、その詳細を反応機構とともに報告する。

1) N. Miyoshi, S. Kimura, S. Kubo, S. D. Ohmura, M. Ueno, Asian J. Org. Chem., 2020, 6, 821.