

パラジウム触媒を用いた分子内檜山カップリングによる 4-シラ-4*H*-ベンゾ[*d*][1,3]オキサジンの合成

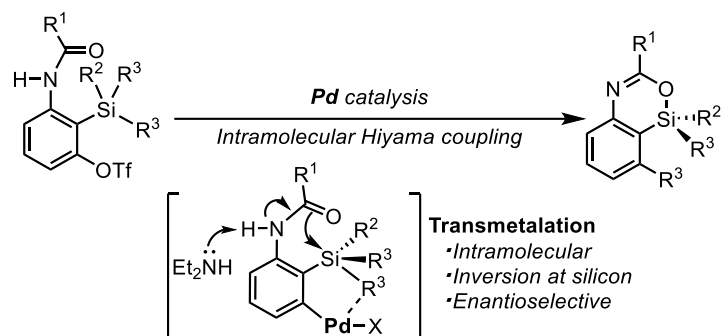
(阪大院基礎工) ○Lee Donghyeon・新谷 亮

Palladium-Catalyzed Synthesis of 4-Sila-4*H*-benzo[*d*][1,3]oxazines by Intramolecular Hiyama Coupling (*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Donghyeon Lee, Ryo Shintani

A palladium-catalyzed synthesis of 4-sila-4*H*-benzo[*d*][1,3]oxazines, silicon-switched analogs^[1] of biologically relevant 4*H*-benzo[*d*][1,3]oxazines,^[2] was developed by the intramolecular Hiyama coupling of 3-amido-2-(arylsilyl)aryl triflates. The present reaction is an unusual way of utilizing the Hiyama coupling, enabling the synthesis of value-added organosilanes as the main products. The intramolecular nature of transmetalation with inversion of the stereochemistry at the silicon center was revealed by the mechanistic investigation, and an asymmetric variant of this process was also demonstrated to give silicon-stereogenic 4-sila-4*H*-benzo[*d*][1,3]oxazines with high enantioselectivity.

Keywords : *Palladium catalyst; Organosilicon compounds; Asymmetric synthesis; Hiyama coupling*

含ケイ素環状有機化合物は生理活性物質や有機材料に見られる有用な化合物群である^[1]。本研究では、3-アミド-2-(アリアルシリル)アリアルトリフラートを基質として用いた分子内檜山カップリングによって、4-シラ-4*H*-ベンゾ[*d*][1,3]オキサジンを効率よく合成する方法を開発した。これらは、生理活性物質としてよく知られる 4*H*-ベンゾ[*d*][1,3]オキサジン^[2]の炭素一つをケイ素に置き換えた新規化合物群である。また、本反応は檜山カップリングを有機ケイ素化合物の変換反応に応用した数少ない例の一つでもある。交差実験及び反応前後でのケイ素上の立体化学を調べることによって、本反応が分子内のトランスメタル化で進行し、その際にケイ素上の立体が反転することを明らかにした。さらに、適切なキラル配位子を用いることでエナンチオ選択的なトランスメタル化による不斉合成への展開にも成功した。



[1] R. Ramesh, D. S. Reddy, *J. Med. Chem.* **2018**, *61*, 3779. [2] D. S. Zinad, A. Mahal, R. K. Mohapatra, A. K. Sarangi, M. R. F. Pratama, *Chem. Biol. Drug Des.* **2020**, *95*, 16.