

## プロパルギルエーテル類のカルシウム還元シリル化反応

(長岡技科大院工) ○梁 博翰・張 田原・前川 博史

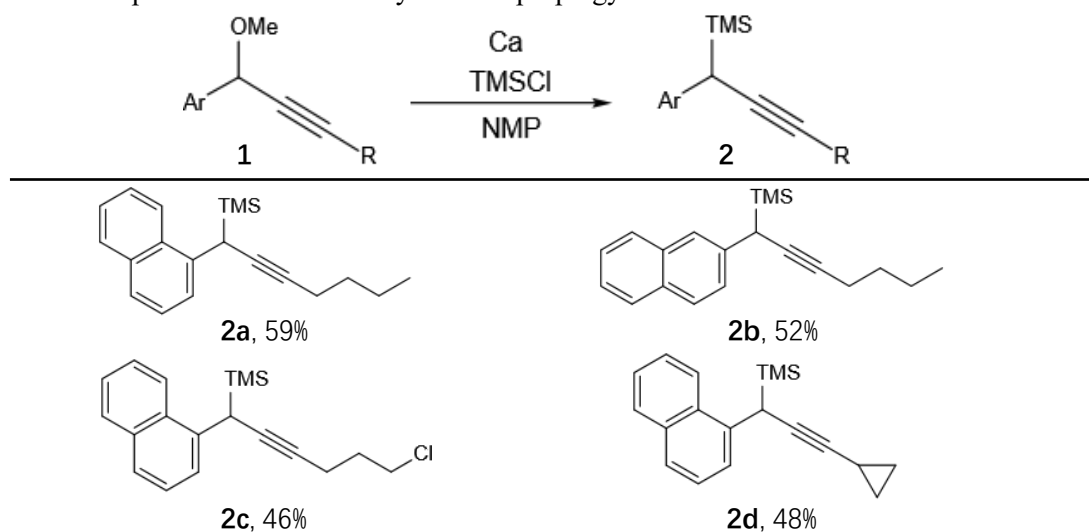
Ca-Promoted Reductive Silylation of Propargyl Ethers (Nagaoka University of Technology) ○Bohan LIANG, Tianyuan ZHANG, Hirofumi MAEKAWA

In the presence of chlorotrimethylsilane, calcium-promoted reductive silylation of a propargyl ether in NMP gave a silylated compound through the substitution of the alkoxy group by the trimethylsilyl group. The reactions of the derivatives also gave the corresponding silylated products in good yields.

**Keywords :** Electron transfer reaction; Calcium; Reductive coupling; Silylation; Propargyl ether

本研究室では、フェニル基の置換したプロパルギルピバレートを経金属カルシウムにより還元すると、ベンジル位のピバロイル基(OPiv)に替えてトリメチルシリル基を導入した化合物が得られることを報告した。<sup>1)</sup>本研究では、基質のプロパルギルピバレートをプロパルギルエーテルに替えて、クロロトリメチルシラン存在下の NMP 溶媒中で、金属カルシウムを用いた還元カップリング反応を行った結果、トリメチルシリル基が導入されたプロパルギルシラン類が良好な収率で得られることを見出した。溶媒を DMF に変えて反応を行ったところ収率が低下し、THF やアセトニトリルにした場合は、目的物が得られなかった。反応温度について検討した結果、0°Cで最も良い収率で生成物が得られた。また、反応には一定の制限があるものの、他の誘導体でも同様に反応が進行することがわかった(Table)。

Table. Ca-promoted reductive silylation of propargyl ethers



Reaction Conditions: **1** (1.0 mmol), TMSCl (8 eq.), Ca (3–4 eq.), NMP (8 mL), 0°C, 5h, N<sub>2</sub> atmosphere.

1) T. Zhang, S. Zheng, T. Kobayashi, H. Maekawa, *Org. Lett.*, **2021**, *23*, 7129.