環状炭酸エステルの脱炭酸を伴う触媒的シアノ化反応

（慶大院理工 [1]）〇横山 晴輝 [1]・道海 陽一 [1]・鬼丸 夏季 [1]・齊藤 巧泰 [1]・山田 徹 [1]

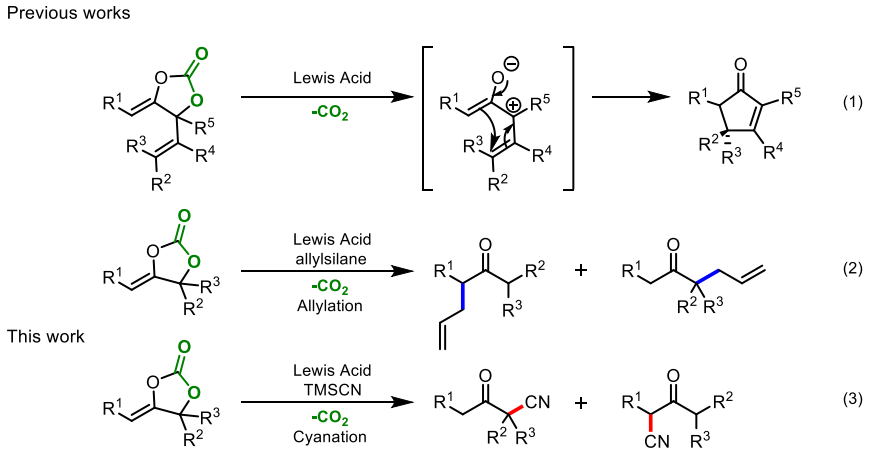
Lewis Acid-catalyzed Decarboxylative Cyanation of Cyclic Enol Carbonates

([1]*Graduate School of Science and Technology, Keio University*)
〇Haruki Yokoyama,[1] Yoichi Dokai,[1] Natsuki Kimaru,[1] Kodai Saito[1], Tohru Yamada[1]

We recently reported the stereoselective synthesis of a 2-cyclopentenone through the decarboxylative Nazarov cyclization (eq.1). Afterwards, the decarboxylative allylation of cyclic enol carbonates was developed as an intermolecular reaction via an oxyallyl cation intermediate or its equivalent (eq.2). In this study, we investigated the decarboxylative cyanation using cyanide as a nucleophile. When cyclic enol carbonates were treated with trimethylsilyl cyanide in the presence of the trityl salt as the Lewis acid, the decarboxylative coupling gives *β*-ketonitriles. Interestingly, the cyanation selectively took place at the more hindered site of the intermediate. This reaction can be applied to the synthesis of a wide range of *β*-ketonitriles (eq.3).

Keywords : Carbon-Carbon Bond Formation; Cyanation; Lewis Acid; Substitution Reaction; Decarboxylation

我々のグループは、脱炭酸型ナザロフ環化反応によるシクロペンテノンの立体選択的合成法を報告した(式 1)。その後、オキシアリルカチオン等価体を経由する脱炭酸型反応が分子間反応に適用できることを明らかにし、環状炭酸エステルを原料としたアリル化反応を開発した(式 2)。本研究は求核種としてシアニドを用い、β-ケトニトリルの合成を検討した。すなわち、環状炭酸エステルを原料に、ルイス酸であるトリチル塩、求核剤としてトリメチルシリルシアニドを作用させ、β-ケトニトリルの触媒的合成を達成した(式 3)。興味深いことに、シアノ基はより立体障害の大きな炭素上に良好な位置選択性で導入された。本反応は幅広いβ-ケトニトリルの合成に適用可能である [1)]。



1). H. Yokoyama, Y. Dokai, N. Kimaru, K. Saito, T. Yamada, *Chem. Lett*, **2022**, 51, 469

© The Chemical Society of Japan