

パラジウム触媒によるビニルエポキシドおよびビニルアジリジンの開環的シリル化とヘテロ環合成への応用

(埼大院理工) ○安齋 活墨・木下 英典・三浦 勝清

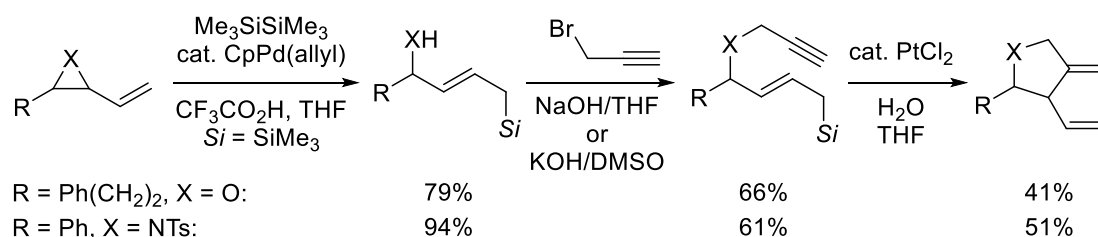
Palladium-Catalyzed Silylative Ring-Opening of Vinylepoxides and Vinylaziridines; Its Application to Heterocycle Synthesis (*Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*) ○Ikuru Anzai, Hidenori Kinoshita, Katsukiyo Miura

Allylsilanes have been frequently used as allylating agents for fine organic synthesis because of their easily controllable reactivity and high compatibility to functional groups. Many synthetic methods for allylsilanes have been developed so far, but there is much room for exploring new methods for convenient synthesis of allylsilanes having a functional group close to the reaction site. We herein report that, in the presence of allyl(cyclopentadienyl)palladium (CpPd(allyl)) and trifluoroacetic acid (CF₃CO₂H), a variety of vinylepoxides and vinylaziridines react with hexamethyldisilane (Me₃SiSiMe₃) to give δ-functionalized allylsilanes in good yields. The ring-opening products are useful for the synthesis of multisubstituted tetrahydrofurans and pyrrolidines.

Keywords : Palladium Catalyst, Silylation, Allylsilane, Heterocycle

アリルシランは、反応制御が容易で官能基許容性が高いことから、アリル化剤として精密有機合成によく利用されている。アリルシランの合成法はこれまでに数多く開発されているが、反応点の近接位に官能基を有するアリルシランの簡便合成法については、開発の余地が十分にある。本研究では、パラジウム-酸触媒とジシランを用いるビニルエポキシドやビニルアジリジンの開環的シリル化により¹⁾、δ位にヘテロ官能基を有するアリルシランを合成し、ヘテロ環合成に利用したので報告する。

アリル(シクロペンタジエニル)パラジウム (CpPd(allyl)) とトリフルオロ酢酸を触媒として、ビニルエポキシドやビニルアジリジンとヘキサメチルジシランとの反応を行ったところ、δ位にヒドロキシ基やアミノ基を有するアリルシランが高位置及び高立体選択的に収率良く得られた。これらのアリルシランの酸素あるいは窒素上でのプロパルギル化と、続く塩化白金(II) による分子内環化反応により²⁾、メチレン基とビニル基を有する多置換テトラヒドロフランやピロリジンの合成に成功した。



1) 太田和希、木下英典、三浦勝清、日本化学会第 95 春季年会、4E4-14.

2) C. F. Rivas, M. Méndez, C. N. Oberhuber, A. M. Echavarren, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 5197.