

シクロプロペニルボロン酸エステルアート錯体の 1,2-メタレート転位を利用する七員環構造の構築

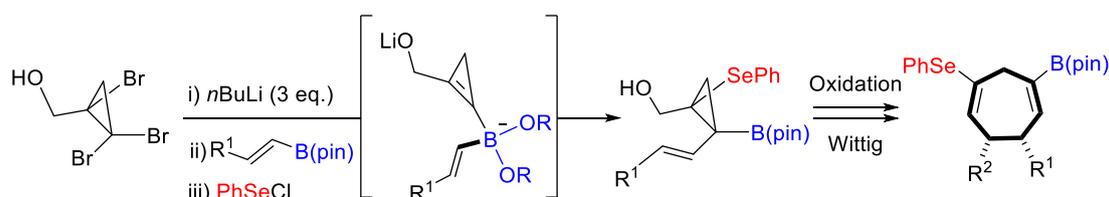
(岡山大学院自然) ○ 芹生 将哉・溝口 玄樹・坂倉 彰

Construction of seven-membered carbocycles using 1,2-metallate rearrangement of cyclopropenylboronic ester ate-complex (*Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University*) ○ Masaya Seriu, Haruki Mizoguchi, Akira Sakakura

Seven-membered carbocycles are common molecular structure in many biologically active compounds. We have recently developed a stereoselective synthetic methodology to construct functionalized cyclopropanes utilizing 1,2-metallate rearrangement of cyclopropenyl boronic ester ate-complexes. In this study, we have applied this method to a synthesis of seven-membered carbocycles. Vinylcyclopropylboronic esters bearing hydroxymethyl group was synthesized using the developed method. Conversion of the hydroxymethyl group to vinyl group successfully induced a divinylcyclopropane rearrangement and cycloheptadienyl boronic ester was produced.

Keywords : Boron ate-complex, 1,2-Metallate rearrangement, Divinylcyclopropane rearrangement, seven-membered carbocycles, Cyclopropane

シクロヘプタン環は生物活性物質に数多く見られる分子構造であり、その立体選択的合成法の開発に興味を持たれている。我々はシクロプロペニルボロン酸エステルアート錯体の 1,2-メタレート転位による多置換シクロプロパン環の立体選択的合成法を開発している¹⁾。本報告では、この転位反応を活用した炭素七員環の合成法を報告する。ヒドロキシメチル基を有するトリブロモシクロプロパンに対し、3 当量の塩基を作用させることで、ジアニオンを発生させ、そこにビニルボロン酸エステルを加えることで、シクロプロペニルボロン酸エステルアート錯体を調製した。つづいてセレン化剤を加えたところ、立体特異的なメタレート転位が進行し、ヒドロキシメチル基を有するシクロプロピルボロン酸エステルの合成に成功した。これに対し、酸化と Wittig 反応を行い、2つのビニル基が導入されたシクロプロピルボロン酸の合成を行ったところ、速やかなジビニルシクロプロパン転位が進行し、多置換七員環構造の立体選択的構築に成功した。



1) Mizoguchi, H.; Seriu, M.; Sakakura, A. *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 15545–15548.