

Ru 触媒を用いた 1-(シリル)アルカ-1-インと 1,1-ジ(ボリル)アルカ-3-エンの Alder エン反応

(岡山大工¹・京大院工²) ○柳瀬将希¹・小林史季²・村上正浩²・三浦智也¹
 Ruthenium-Catalyzed Alder Ene Reaction of 1-(Silyl)alk-1-ynes and 1,1-Di(boryl)alk-3-enes
 (¹Faculty of Engineering, Okayama University, ²Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○Yanase Masaki,¹ Fumiki Kobayashi,² Masahiro Murakami,² Tomoya Miura²

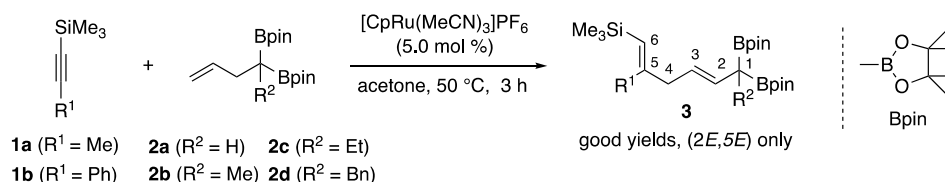
The Ru-catalyzed Alder ene reaction of alkynes and alkenes provides one of the most reliable methods for the stereoselective construction of skipped dienes, and thus, is often applied to natural product synthesis. We report here a Ru-catalyzed Alder ene reaction using 1,1-di(boryl)alk-3-enes as coupling partners of 1-(silyl)alk-1-ynes. The resulting products, (2*E*,5*E*)-1,1-di(boryl)-6-(silyl)alka-2,5-dienes, can be used as allylic boron reagents, and when react with aldehydes in the presence of chiral phosphoric acid [(*R*)-TRIP], homoallyl alcohol derivatives are obtained with high enantiomeric excesses.

1-(Silyl)propa-1-yne **1a** ($R^1 = \text{Me}$) was treated with 1,1-di(boryl)but-3-ene **2a** ($R^2 = \text{H}$) in the presence of $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ at 50 °C. The reaction proceeded cleanly and to completion within 3 h. After chromatographic purification, (2*E*,5*E*)-1,1-di(boryl)-6-(silyl)hexa-2,5-diene **3aa** was obtained in good yield. Other substituents ($R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{Me}$, Et, Bn) were suitable in the reaction. It is noteworthy that in all cases, no formation of the stereoisomeric products was observed.

Keywords : ruthenium; ene reaction; stereoselective synthesis; asymmetric synthesis; allylation reaction

カチオン性ルテニウム触媒を用いたアルキンとアルケンとの Alder エン反応は立体選択的にスキップジエン化合物を与えるため、様々な天然物の合成に応用されている。今回、1,1-ジ(ボリル)アルカ-3-エンをカップリングパートナーに用いて、1-(シリル)アルカ-1-インとの Alder エン反応について検討したのでここに報告する¹⁾。

$[\text{CpRu}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ (5.0 mol %) の存在下で、1-(シリル)プロパ-1-イン **1a** と 1,1-ジ(ボリル)ブタ-3-エン **2a** を、アセトン溶媒中、50 °C で 3 時間、反応させたところ、(2*E*,5*E*)-1,1-ジ(ボリル)-6-(シリル)ヘキサ-2,5-ジエン **3aa** が良好な収率で得られた。本反応は様々な置換基 (R^1 , R^2) を有するアルキンやアルケンで進行し、いずれも立体選択的に生成物が得られた。また生成物 **3aa** は、キラルリン酸触媒の存在下でアルデヒドと反応させると、高い鏡像体過剰率でホモアリルアルコール誘導体を与えた。



1) For Ru-catalyzed Alder ene reaction using allyl boronates as coupling partner, see: B. M. Trost, D. C. Koester, A. N. Herron, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 15863.