

アルケニルトリエチルシランと白金触媒を用いるアセタール類のアルケニル化反応

(埼大院理工) ○松田 樹里・木下 英典・三浦 勝清

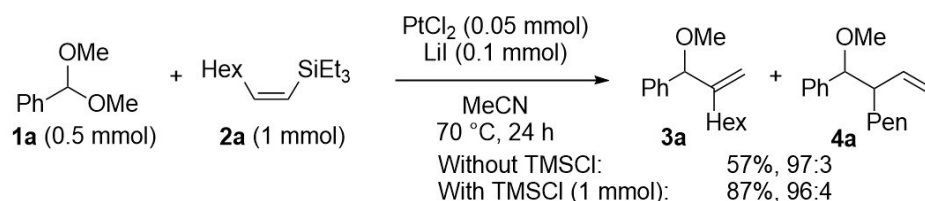
Platinum-Catalyzed Alkenylation of Acetals with Alkenyltriethylsilanes (*Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*) ○Juri Matsuda, Hidenori Kinoshita, Katsukiyo Miura

Alkenylsilanes, like other organosilicon reagents, are relatively stable and easy to synthesize and handle. They react as alkenyl donors with carbon electrophiles under the action of Lewis acids, nucleophiles, and transition metal catalysts. Generally, the reaction of alkenylsilanes takes place at the sp^2 -carbon bound to silicon (α -position). In contrast, we have previously reported that alkenylsilanes react with aldehydes at the β -position under Pt(II) catalysis to give allyl silyl ethers. Our attention was next focused on the Pt(II)-catalyzed alkenylation of other carbon electrophiles such as acetals. We herein report that (*Z*)-alkenyltriethylsilanes, which are easily accessible from terminal alkynes and triethylsilane, are useful for the Pt(II)-catalyzed alkenylation of acetals in the presence of chlorotrimethylsilane.

Keywords : Alkenylation, Platinum Catalyst, Alkenylsilane, Acetal

アルケニルシランは、他の有機ケイ素反応剤と同様に、比較的安定で、合成や取り扱いが容易である。Lewis 酸、求核剤、遷移金属触媒の作用により、アルケニル化剤として炭素求電子剤と反応する。このアルケニル化反応は、一般的には、ケイ素が結合した sp^2 -炭素上 (α 位) で起こる。一方、当研究室では、白金触媒の存在下、アルケニルシランが β 位でアルデヒドに付加し、アリルシリルエーテルを与えることを報告した¹⁾。その後、アセタールのような他の炭素求電子剤のアルケニル化について検討している。今回、末端アルキンとトリエチルシランから容易に合成できる (*Z*)-アルケニルトリエチルシランが、クロロトリメチルシラン (TMSCl) の存在下、アセタール類のアルケニル化に有用であることがわかったので報告する。

アセタール **1a** に対して、 $PtCl_2 \cdot LiI$ の存在下、1-オクチンとトリエチルシランから合成したアルケニルシラン **2a** を作用させたところ、アリルエーテル **3a** とその異性体 **4a** が収率 57% (**3a:4a** = 97:3) で得られた。**1a** に対して過剰の TMSCl を加えたところ、アルケニル化反応が促進され、生成物の収率が 87% (**3a:4a** = 96:4) に向上した。ベンゼン環上に置換基を有するアセタールの反応を行ったところ、TMSCl の添加は電子求引基を有するアセタールの反応に有効であることがわかった。



- 1) (a) K. Miura, G. Inoue, H. Sasagawa, H. Kinoshita, J. Ichikawa, A. Hosomi, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5066.
 (b) H. Kinoshita, R. Uemura, D. Fukuda, K. Miura, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5538.