

シクロプロピルアシルシランのハロゲン化ホモアリ ル誘導体への立体選択的変換

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2022-07-14 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Nakajima, Tadashi メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00066688

This work is licensed under a Creative Commons
Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0
International License.



シクロプロピルアシルシランのハロゲン化ホモアリル誘導体への立体選択的変換

Research Project

All

Project/Area Number

05650872

Research Category

Grant-in-Aid for General Scientific Research (C)

Allocation Type

Single-year Grants

Research Field

Synthetic chemistry

Research Institution

Kanazawa University

Principal Investigator

中島 正 金沢大学, 工学部, 教授 (70019735)

Co-Investigator(Kenkyū-buntansha)

本田 光典 金沢大学, 工学部, 助手 (60242533)

千木 昌人 金沢大学, 工学部, 講師 (90135046)

Project Period (FY)

1993

Project Status

Completed (Fiscal Year 1993)

Budget Amount *help

¥2,000,000 (Direct Cost: ¥2,000,000)

Fiscal Year 1993: ¥2,000,000 (Direct Cost: ¥2,000,000)

Keywords

Research Abstract

シクロプロピルアシルシラン(1)の合成的利用に関する研究の一環として、1及びその誘導体におけるシリル基と炭素三員環の特性を利用したホモアリル誘導体の立体選択的生成について検討した。

まず、炭素三員環の2,3-位に種々の置換基を持つ1と有機金属試薬との反応によって対応するシクロプロピルシリルカルビノール(2)を高収率で得た。なお、シリル基のBrook転位によるシリルエーテルの生成は認められなかった。2-フェニル-1の反応ではそのexo/endo混合物からexo体のみが消費され、2はジアステレオマー混合物となったが、その他のアルキル置換-1からは単一生成物が生じた。

2とハロゲン酸(THF中)、またはスルホン酸類(MeOH中)との反応では、炭素三員環が開環した対応するホモアリル誘導体(3)(ホモアリル位置換基X:ハロゲン酸による反応ではX=Cl,Br、スルホン酸類の場合にはX=OMe)が高収率で生じた。3のアルケン部の立体配置は用いた酸には無関係で、カルビノール炭素上のアルキル基(R')がn-Buの2からはE-3が、R'がt-Buの2からはZ-3が選択的に生成した。

3のフッ素アニオン試薬(TBAF)による脱シリルプロトン化では、Xがメトキシ基のE-3からはアルケン部がZ-配置の、Z-3からはE-配置のホモアリル誘導体(4)が選択的に生じた。この際、トリメチルシリル基を持つE-3の脱シリルプロトン化はZ-3に比べて困難であったが、ジメチルフェニルシリル基を持つE-3からは効率良くZ-4が生成した。3のXがハロゲンの場合、脱シリルプロトン化は進行せず、ハロゲン化水素の脱離によりシリルジエン体が得られた。

通常のシクロプロピルカルビニルカチオンのホモアリル転位ではE-ホモアリル誘導体が優先的に生成するJulia反応とは対照的に、本手法では、カルビノール炭素にシリル基を導入することによって転移反応の立体選択性を向上させると共に、生成物のシリル基を脱離させることによって、Julia反応での結果とは逆の立体配置のホモアリル誘導体を得られた。

Report (1 results)

1993 Annual Research Report

Research Products (3 results)

All	Other
All	Publications (3 results)

[Publications] Tadashi Nakajima: "Reaction of Acylsilanes with Sulfur Ylides.Selective Formation of Silyl Enol Ethers or β -Ketosilanes" Tetrahedron. 49. 8343-8358 (1993) 

[Publications] Tadashi Nakajima: "Formation of 2-Silyldihydrofuran Derivatives in the Reaction of Cyclopropylacylsilanes with Strong Acids" Tetrahedron Lett.(発表予定). 

[Publications] Tadashi Nakajima: "Stereoselective Homoallylic Rearrangement of Cyclopropylsilylcarbinols" Chem.Lett.(発表予定). 

URL:

Published: 1993-03-31 Modified: 2016-04-21