

# シクロプロピルアシルシランとその誘導体のキラル化合物への立体選択的変換

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2022-06-02 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	<a href="https://doi.org/10.24517/00066131">https://doi.org/10.24517/00066131</a>

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とその誘導体のキラル化合物への立体選択的変換

Research Project

All

## Project/Area Number

08651023

## Research Category

Grant-in-Aid for Scientific Research (C)

## Allocation Type

Single-year Grants

## Section

一般

## 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, 助教授 (90135046)

## Project Period (FY)

1996

## Project Status

Completed (Fiscal Year 1996)

## Budget Amount \*help

¥2,200,000 (Direct Cost: ¥2,200,000)

## Keywords

アシルシラン / 炭素三員環 / 不斉還元 / 光学活性アミノアルコール / ボラン錯体 / シリルカルビノール / ホモアリル転位 / シリルエノールエーテル

## 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の不斉還元による光学活性シリカルビノール(2)の合成および1から誘導されるシクロプロピルシリルエノールエーテル(3)やシクロプロピルシリルアルケン(4)の立体選択的骨格変換反応について検討した。

アシルシラン類の不斉還元の研究はほとんど例がないため、1以外のアシルシランも基質に用いキラル還元剤による反応を行った。一般のカルボニル化合物の不斉還元にも効果的とされてきたキラルなピナフトール-水素化アルミニウム錯体によるアシルシランの還元反応は、ほとんどラセミ体を与えた。これに対し、(S)-2-アミノ-3-メチル-1,1-ジフェニルプロパノールのボラン錯体による還元では最大75%の鏡像体過剰率で対応するシリルカルビノール(2)が得られた。また、シリル基上の置換基がかさ高くなるほど還元反応の立体選択性が良好であることも明らかとなった。今後得られた光学活性な2に対し酸性条件下ホモアリル転位を行い、その1,3-不斉誘導について検討する予定である。

1と硫黄イリドとの反応によりシクロプロピルシリルエノールエーテル(3)を合成し、さらに $\alpha$ -キラルアセタールとのアルドール反応を検討する予定であったが、最初のイリドとの反応が期待通り進行しなかった。しかしながら、アシルシランとシクロプロピルスルホニウムイリドとの反応を検討した結果、シリル基のカチオントロピー転位が選択的に進行し、良好な収率でシクロプロピリデンシロキシアルカンが得られた。

一方、三員環の2位に電子吸引基を有する1を合成し、これとリンイリドとの反応によりシクロプロピルシリルアルケン(4)を立体選択的に合成した。さらに、4に対し不斉配位子を持つ遷移金属触媒によるシクロペンテン誘導体への骨格転位を計画したが、現在まだその目的を達成できていない。


## Report (1 results)


1996 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  $\beta$ -Ketosilanes." *Tetrahedron*. 49. 8343-8358 (1993) 

[Publications] Tadashi Nakajima: "Ring-enlargement of Cyclopropylacylsilanes with Sulfuric or Triflic Acid. Selective Formation of Cyclobutanones or 2-Silyl-4,5-dihydrofurans." *Tetrahedron Letters*. 36. 1667-1670 (1995) 

[Publications] Tadashi Nakajima: "Asymmetric Reduction of Acylsilanes with Chiral 1,2-Aminoalcohol-Borane Complexes." *Chemistry Letters*. (発表予定). 

URL: <https://kaken.nii.ac.jp/grant/KAKENHI-PROJECT-08651023/>

Published: 1996-03-31 Modified: 2016-04-21