

遷移金属触媒によるシクロプロピルシリルアルケン類の開環および環拡大反応

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2022-06-06 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/10.24517/00066253

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



遷移金属触媒によるシクロプロピルシリルアルケン類の開環および環拡大反応

Research Project

All ▼

Project/Area Number

07651050

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, 助教授 (90135046)

Project Period (FY)

1995

Project Status

Completed (Fiscal Year 1995)

Budget Amount *help

¥2,000,000 (Direct Cost: ¥2,000,000)
Fiscal Year 1995: ¥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と各種イリドとの反応により得られるシリル置換ビニルシクロプロパン型化合物(2および3)の遷移金属錯体触媒による骨格変換反応について検討した。

まず、炭素三員環上に各種置換基を有する1とトリフェニルホスホニウムアルキリドとのWitting反応で、対応するZ-シクロプロピルシリルアルケン(2)を選択的に良好な収率で得た。2と2価のパラジウム錯体であるビスベンゾニトリルパラジウムジクロリドとの反応では、炭素三員環部が開裂し2-シリル置換n-アリルパラジウム錯体(4)が結晶として得られた。0価のパラジウム錯体を含めその他の遷移金属錯体と2との反応も試みたが、上記2価のパラジウム錯体が最も有効であった。得られた4のさらなる増炭反応を行うため、炭素求核剤としてグリニャー試薬との反応を検討した結果、立体的に込み合っていないアリル炭素側での求核攻撃が選択的に起こり、対応する4-シリル-5-置換ホモアリルクロリドが得られた。この際、興味深いことに炭素三員環への開環反応が競争的に進行し、出発原料の2を副生成物として与えた。この逆開環反応はビニルシクロプロパンの有効な合成手法となりうるため、今後の検討課題であると考えられる。

1を無塩型ジメチルオキソスルホニウムメチリドで処理すると、イリドの炭素アニオン部が1のカルボニル炭素を求核攻撃して生成するベタイン中間体から、シリル基のカチオノトロピー転位が優先的に進行し、対応するシクロプロピルシリルエノールエーテル(5)を良好な収率で与えた。さらに、5を0価のパラジウム触媒によりその炭素三員環を開裂してオキサ-n-アリルパラジウム錯体とし、対応するシクロペンテン誘導体に変換することを計画したが、現在まだその目的を達成できていない。

Report (1 results)

1995 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 of β -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: "Transition Metal Catalyzed Ring-opening and Ring-enlargement of Cyclopropylsilylalkanes." *Chemistry Letters*. (発表予定). ▼

URL: <https://kaken.nii.ac.jp/grant/KAKENHI-PROJECT-07651050/>

Published: 1995-03-31 Modified: 2016-04-21