31-0631 W66-1

トリフリックイミドを用いる触媒的(2 + 3)環化付加反応 高須 清誠¹, 永尾 聰¹, 井原 正隆¹(¹東北大院薬)

【目的】我々は Tf_2NH のような有機酸がシリルエノールエーテルと α,β —不飽和エステルを原料とする(2+2)環化付加反応の極めて優れた触媒となることを見出している。今回、不飽和エステルのかわりに電子吸引基の置換したシクロプロパンを基質に用いれば(2+3)環化付加反応が進行すると考えた。すなわち、多置換シクロペンタン化合物の有機酸触媒を用いる環境調和型合成法の開発を検討することとした。

【結果】電子吸引基と供与基を導入したシクロプロパン 2 にシリルエノールエーテル 1 を Tf_2NH 触媒存在下で反応させたところ、目的の多置換シクロペンタン 3 が好収率で得られた。この際、1~5 mol%程度の触媒の使用で反応は完結した。また、シリル基を選択することによりジアステレオ選択性を向上することができた。本反応では 1 つの炭素・炭素結合切断、 2 つの炭素・炭素結合形成、複数の不斉中心の構築が一挙に進行する非常に興味深い反応である。

a
$$O[Si]$$
 + EDG $Tf_2NH (cat)$ a $O[Si]$ - EWG $O[Si]$ - EDG EDG EDG $O[Si]$ - $O[Si]$