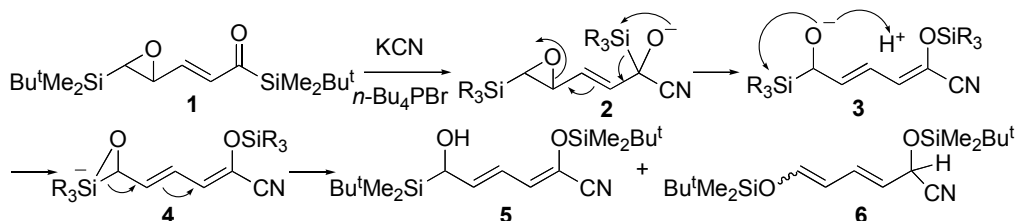


31-0607 W65-3

δ -シリル- γ , δ -エポキシ- α , β -不飽和アシルシランと求核剤とのタンデム反応の反応機構

○田中 広大¹, 武田 敬¹ (¹広島大院医歯薬)

【目的】 δ -シリル- γ , δ -エポキシ- α , β -不飽和アシルシラン **1** に対し, 相間移動触媒の存在下, 水- CH_2Cl_2 の二層系で KCN を反応させると, 以下に示す一連の反応が連続的に起こってジエノールシリルエーテル **6** と, **3** の段階で捕捉されたアルコール体 **5** が生成することはすでに報告している.¹ 今回, 相間移動触媒の量に依存して生成物の立体化学や成績体分布が大きく変化することに着目し, 立体化学を含む本反応の詳細な反応機構を明らかにすることにした.



【実験・結果】 アルコール体 **5** を塩基で処理したところ (2)-**6** が生成し, **1** から直接生成する場合と比較して選択性が逆転した. この結果は, **6** が **1** から生成する場合, **3** を経ることなく **2** から直接シリケート中間体 **4** を経由して生成していることを示唆している. そこで, シリケートの安定性を変化させることを目的として, エポキシシランとアシルシランのシリル基を, $t\text{-BuPh}_2\text{Si}$ 基および $i\text{-Pr}_3\text{Si}$ 基に変えた基質を合成し, 触媒の量を変化させた反応およびシリル基が異なる基質間の競合実験を行った. これらの結果に基づき本反応の反応機構を提出する.

(1) Koudai Tanaka, Kei Takeda *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 7859-7861.