

第二級アルコールとしてのボルネオールおよびイソボルネオールに対する効率的シリル保護基導入に関する研究

(広島工業大院生命¹・広島工業大生命²・広島大院先進理工³) ○平賀良知^{1,2}・田山馨彩²・杉浦美桜²・高橋侑希²・呂 保鶴¹・高木隆吉³

Study on efficient introduction of silyl protecting groups into borneol and isoborneol as secondary alcohols (¹Graduate School of Science and Technology, Hiroshima Institute of Technology, ²Hiroshima Institute of Technology, ³Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University) ○Yoshikazu Hiraga^{1,2}, Koya Tayama², Mio Sugiura², Yuki Takahashi², Baohe Lyu¹, Ryukichi Takagi³

Various reaction conditions have been reported for the introduction of silyl protecting groups into secondary alcohols. Previously, we discovered that silyl protecting groups (TBDPS, TBDMS, TIPS, TPS) can be efficiently introduced to secondary alcohols in the presence of iodine and iodide ions. Here, we investigated the effects of iodine and iodide ions, as well as the effect of the polarity of reaction solvents used, in order to examine the optimal conditions for introducing various silyl protecting groups into the hydroxyl groups of borneol and isoborneol as secondary alcohols.

Keywords : Silyl protective group, Secondary alcohol, Iodine, Iodide ion, Borneols

これまでに、第二級アルコールへの *tert*-ブチルジフェニルシリル (TBDPS) 基など様々なシリル保護基導入を検討した。その際、ヨウ素 (I₂) およびヨウ化物イオンの存在下で、効率的にシリル保護基が導入できることを見出した。¹⁾ 本研究では、嵩高い第二級アルコールとして、ボルネオールとイソボルネオールを用い、それぞれのヒドロキシ基への TBDPS 基の導入における溶媒および添加剤の検討を行った。

塩基はイミダゾールを用い、反応溶媒として、テトラヒドロフラン (THF) とアセトニトリル (MeCN)、添加剤として、I₂ とヨウ化カリウム (KI) の効果を調査した。

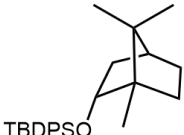
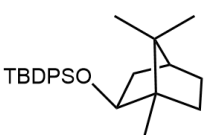
ボルネオールに TBDPS を導入する際、溶媒に THF を用いると、添加剤は I₂ より KI の方が効果的であった。

一方、MeCN を用いた場合、いずれの添加剤であっても TBDPS 基が導入できた。特に、添加剤を KI にすると、反応は定量的であった。

イソボルネオールは、構造的な嵩高さから、いずれも低収率であった。溶媒を MeCN、添加剤を KI の条件が最も収率が高かった。現在、他のシリル保護基導入における溶媒効果および添加剤の効果を調査している。

1) 平賀, 永井, 高木, 杉浦, 他, 日本化学会第 103 春季年会, P4-2am-09 (2023) .

Table 1. Effect of solvent and additive in the formation of TBDPS protected borneol and isoborneol

Product				
Solvent	THF	MeCN	THF	MeCN
Additive	I ₂ KI	I ₂ KI	I ₂ KI	I ₂ KI
Yield (%)	36 60	66 100	0 1	2 31

Reaction conditions: Borneol or isoborneol (1.0 mmol), imidazole (3.0 mmol), additive (3.0 mmol), TBDPS-Cl (1.1 mmol), solvent (5.0 mL), 25°C. Yields were determined by ¹H NMR spectra of the reaction mixture after 24 h.