

金触媒によるプロパルギル位アリル化と環化異性化のタンデム反応

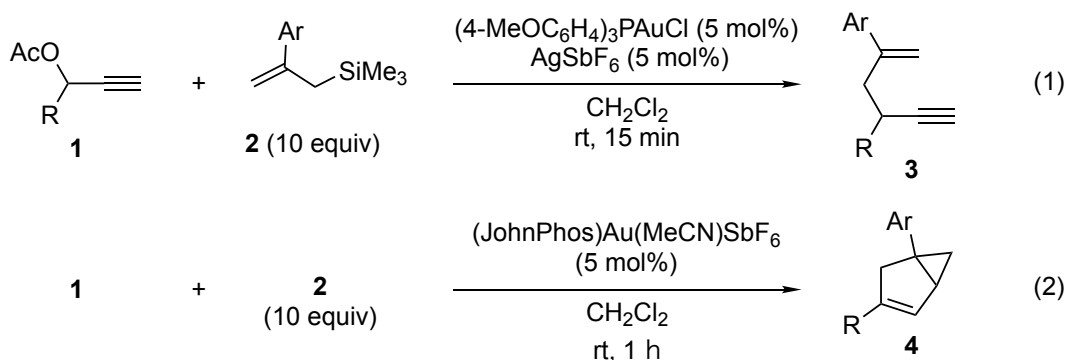
(公立千歳科技大¹) ○堀野 良和¹・中川 翔太¹・村田 寧々¹・秋間 想太¹

Gold-Catalyzed Tandem Allylation/Enyne Cycloisomerization of Propargyl Acetate with Allylsilanes (¹*Department of Applied Chemistry and Bioscience, Chitose Institute of Science and Technology*) ○Yoshikazu Horino,¹ Shota Nakagawa,¹ Nene Murata,¹ Sota Akima¹

It is known that the reaction of propargylic acetates with allylsilanes in the presence of Lewis acids leads to propargylic allylation to give 1,5-enynes. A similar allylation of propargylic alcohols occurs with gold (III) catalyst, but the yield is significantly lower when the reaction is carried out in the presence of gold (I) catalyst. In this study, we found that when the reaction was carried out using propargylic acetate **1** and allylsilane **2** having an aryl group at the β -position in the presence of a gold (I) catalyst, the propargylic allylation of **1** proceeded successfully to afford 1,5-enynes **3** (eqn 1). Furthermore, a tandem allylation/1,5-enyne cycloisomerization proceeded to afford bicyclo[3.1.0]hexene derivatives **4** when (JohnPhos)Au(MeCN)SbF₆ was applied (eqn 2).

Keywords : Gold; Allylation; Cycloisomerization; Allylsilanes; Tandem Reaction

ルイス酸存在下、プロパルギルアセテートとアリルシランとの反応を行うと、プロパルギル位アリル化反応が進行し 1,5-エンイン化合物が得られることが知られている¹⁾。三価の金触媒を用いても同様のプロパルギル位アリル化反応が進行するが、一価の金触媒で行うと収率が著しく低下する²⁾。今回、一価の金触媒存在下、プロパルギルアセテート **1** と β 位にアリール基を有するアリルシラン **2** を用いて反応を行うと、プロパルギル位アリル化反応が首尾良く進行し 1,5-エンイン化合物 **3** が得られることを見出した (式 1)。さらに、(JohnPhos)Au(MeCN)SbF₆ 触媒存在下で反応を行うと、プロパルギル位アリル化反応と環化異性化反応が連続的に進行しビシクロ[3.1.0]ヘキセン誘導体 **4** を与えることも見出した (式 2)³⁾。



1) T. Schweir, M. Rubin, V. Gevorgyan, *Org. Lett.* **2004**, 6, 1999.

2) M. Georgy, V. Boucard, O. Debleds, C. D. Zotto, J.-M. Campagne, *Tetrahedron*, **2009**, 65, 1758.

3) J. P. Reeds, A. C. Whitwood, M. P. Healy, I. J. S. Fairlamb, *Chem. Chem.* **2010**, 46, 2046.