## パラジウム触媒を用いた三成分連結反応によるホモアリルアルコ ール誘導体の合成

(公立千歳科技大¹) ○夏堀 歩¹・赤川 美月¹・堀野 良和¹

Stereoselective Synthesis of (*Z*)-anti-Homoallylic Alcohols Using Palladium-Catalyzed Three-Component Reaction (<sup>1</sup>Department of Applied Chemistry and Bioscience, Chitose Institute of Science and Technology) OAyumu Natsubori, <sup>1</sup>Mizuki Akagawa, <sup>1</sup>Yoshikazu Horino <sup>1</sup>

Multi-component reactions are useful synthetic methods as they not only shorten the reaction process but also enable efficient stereoselective synthesis of target molecules. We have reported the palladium-catalyzed three-component reaction of 3-(pinacolatoboryl)allyl acetates, aldehydes, and triorganoboranes that provides wide variety of functionalized (*Z*)-anti-homoallylic alcohols (eqn. 1). However, the method offers narrow functional group tolerance as the trialkylboranes used in this reaction was prepared by hydroboration of the corresponding alkenes. On the other hand, organozinc reagents are easily prepared by either the direct insertion of zinc metal or transmetallation with zinc salts. In this study, we investigated a three-component coupling reaction using organozinc reagents instead of the trialkylboranes, and found that a highly diastereoselective three-component coupling reaction proceeded to give (*Z*)-anti-homoallyl alcohols (eqn. 2).

Keywords: Palladium; Allylation; Three-Component Reaction; Homoallylic Alcohols

多成分連結反応は、反応工程を短縮できるだけでなく、目的分子を効率よく立体選択的に合成することもできるため有用な合成手法である。当研究室では、パラジウム触媒を用いた三成分連結反応により、Z体の anti-ホモアリルアルコール誘導体が立体選択的に得られることを報告している(式 1)  $^{1}$ 。しかしながら、有機ホウ素反応剤はヒドロホウ素化反応によって調製していたため、多くの場合、導入できる置換基  $R^3$ はアルキル基に限定され、アリール基やメチル基の導入は困難であった。また、官能基許容性が低い問題点もあった。そこで本研究では、有機亜鉛化合物を用いることで、導入できる置換基  $R^3$  の一般性の拡張と官能基許容性により優れた反応開発を目指した。トリアルキルホウ素反応剤の代わりに有機亜鉛反応剤を用いた三成分連結反応を検討したところ、高ジアステレオ選択的な三成分連結反応が進行し、Z体の anti-ホモアリルアルコールが与えることを見出したので報告する(式 2)。

O OAC 
$$R^{1}$$
 +  $R^{2}$   $B(pin)$  +  $B(R^{3})_{3}$   $R^{2}$   $R^{3}$   $R^{2}$   $R^{3}$  (1)

O OAC 
$$(4-CF_3C_6H_4)_3P$$
  $(2)$   $(4-CF_3C_6H_4)_3P$   $(2)$ 

1) Y. Horino, A. Aimono, H. Abe, Org. Lett. 2015, 17, 2824.