

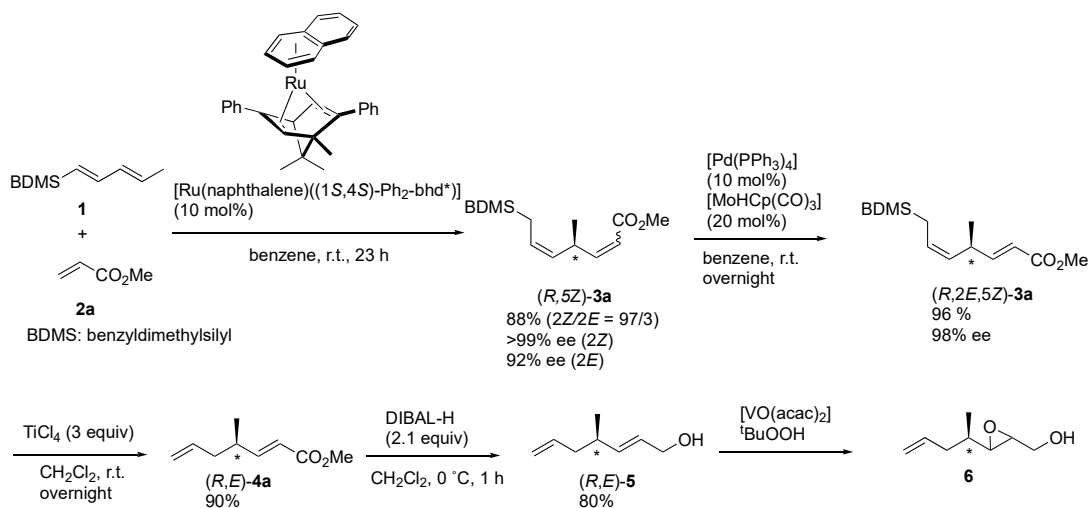
キラルシリル化スキップジエンを起点とした lophotoxin 前駆体の合成

(東農工大院工) ○谷川颯・橋本莉奈・小峰伸之・平野雅文

Synthesis of Lophotoxin Precursors Starting From Chiral Silyl Skipped Diene (Tokyo University of Agriculture and Technology) ○Hayato Tanikawa, Rina Hashimoto, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano

We have reported synthesis of $[\text{Ru}(\text{naphthalene})(\text{Ph}_2\text{-bhd}^*)]$ ¹ and applied it to the enantioselective cross-dimerization of 1-silylpenta-1,3-diene with acrylates giving (*R*)-**3** in >99% ee. In this paper, we disclose a synthetic application of the chiral skipped diene. A chiral silyl skipped diene (*R*,2*Z*,5*Z*)-**3** is transformed to (*R*,2*E*,5*Z*)-**3** catalyzed by Pd(0) complex with hydrido-molybdenum(II) complex. Proto-desilylation has been achieved by treatment of (*R*,2*E*,5*Z*)-**3** with TiCl_4 , and subsequent reduction of (*R*,*E*)-**4** by DIBAL-H produces a chiral allylic alcohol (*R*,*E*)-**5**. Note that Tokoroyama *et al.* have reported a racemic synthesis of *rac*-(*E*)-**5** as a precursor of a marine natural product lophotoxin.² We will also report epoxidation of (*R*,*E*)-**5** giving **6**.

我々はこれまでに $[\text{Ru}(\text{naphthalene})(\text{Ph}_2\text{-bhd}^*)]$ の合成¹とこの錯体を触媒に用いた 1-シリルペンタ-1,3-ジエンとアクリル酸メチルのエナンチオ選択的鎖状交差二量化により>99% ee の不斉収率でキラルスキップジエン(*R*)-**3**の合成に成功している。今回、このキラルスキップジエンを起点とした合成的応用を検討した。シリルキラルスキップジエン **3** は触媒量の Pd(0)錯体とヒドリドモリブデン(II)錯体により選択的に(*R*,2*E*,5*Z*)-**3a** への異性化が進行した。続いて四塩化チタンによりプロト脱シリル化が進行し、キラル 1,5-ジエン(*R*,*E*)-**4a** が生成した。さらにエステルの還元によりキラルなアリルアルコール誘導体(*R*,*E*)-**5** が生成した。なお、野老山らは別経路により *rac*-(*E*)-**5** を合成し、海洋天然物 lophotoxin 前駆体の合成を報告している²。アリルアルコール側での選択的エポキシ化による **6** の合成についても本講演で発表する。



- (1) M. Hirano, S. Machida, R. Abe, T. Mishina, N. Komine, H.-L. Wu, *Organometallics*, **40**, 3370 (2021).
- (2) A. Kondo, T. Ochi, H. Iio, T. Tokoroyama, M. Siro, *Chem. Lett.*, 1491 (1987).