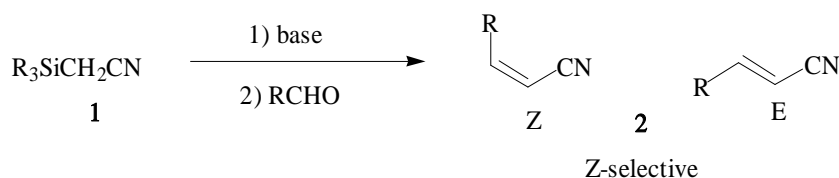


1B3b

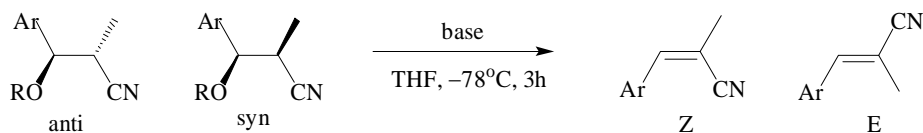
シリルオキシ基を脱離基とする E1_{cb} 反応をモデル反応とした
Peterson 反応の機構の検討

(広島大院理, 広島大 QuLiS) 中川玲・村井豊・小島聡志



我々は最近, ケイ素上に電気陰性な置換基をもつ β -シリルアセトニトリルと種々のアルデヒドとの間の Peterson 反応において生成物のオレフィンが高い Z-選択性で得られることを報告した。この反応は多段階反応であるが, どの段階で選択性のロスがあるのかを見極めるために, その可能性のあるオレフィンが形成する最後の段階に着目し, そのモデル反応となるシリルオキシ基を脱離基とする E1_{cb} 反応について検討したので報告する。

シリルオキシドが脱離する前駆体と見なすことのできるアルドール型付加物は, プロピオニトリルと 1-ナフチルアルデヒドとのアルドール型生成物の水酸基をシリル化して得た。塩基との反応では, E2 反応と同じ配座で脱プロトン化が起こると考え, anti 体からは Z-オレフィンが生成すると予想し, 塩基として KHMDS を用いたところ, 予想通りほとんど Z-オレフィンのみが得られた。それに対して syn 体では, 反応が遅くなり, E-オレフィンではなく予想に反して, Z-オレフィンが優先して生成するという結果 (Z : E = 50 : 50 ~ 84 : 16) となった。ベンズアルデヒドのアルドール型付加体についても同様に現在検討中である。



	Ar	R	base	yield (%)	Z : E
anti	1-Np	Ph ₃ Si	KHMDS	81	>99 : <1
		Ph ₂ (t-BuO)Si	KHMDS	94	99 : 1
		Me ₂ (t-Bu)Si	KHMDS	89	99 : 1
syn	1-Np	Ph ₃ Si	KHMDS	23	50 : 50
			LDA	24	67 : 33
		Ph ₂ (t-BuO)Si	KHMDS	44	77 : 23
			LDA	42	84 : 16
		Me ₂ (t-Bu)Si	KHMDS	25	75 : 25