

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-108273

(P2016-108273A)

(43) 公開日 平成28年6月20日(2016.6.20)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C07F	7/12	(2006.01)	C07F 7/12	E 4H049
C07F	7/02	(2006.01)	C07F 7/02	E

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2014-247030 (P2014-247030)	(71) 出願人	597065329
(22) 出願日	平成26年12月5日 (2014.12.5)		学校法人 龍谷大学
			京都府京都市伏見区深草塚本町67番地
		(74) 代理人	110000914
			特許業務法人 安富国際特許事務所
		(72) 発明者	岩澤 哲郎
			滋賀県大津市瀬田大江町横谷1-5 学校
			法人 龍谷大学内
		(72) 発明者	井手 将貴
			滋賀県大津市瀬田大江町横谷1-5 学校
			法人 龍谷大学内
		Fターム(参考)	4H049 VN01 VP01 VP02 VQ13 VR24 VS04 VS07 VU36 VW02

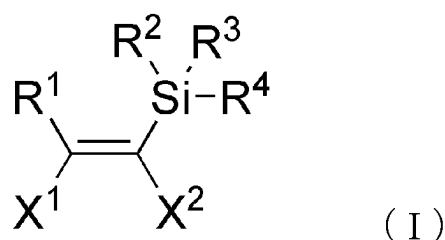
(54) 【発明の名称】 (Z) - クロロプロモアルケニルシランおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 有機合成化学における基本的な骨格のひとつであるアルケニルシラン骨格を持つ新規なビシナル(Z)-クロロプロモアルケニルシラン、および、該化合物を効率のかつ簡便に合成する方法を提供する。

【解決手段】 化学式(I)：

[化1]



(式中、R¹、R²、R³、およびR⁴は、芳香族炭化水素基または脂肪族炭化水素基であって、置換基を有していてもよく、R¹、R²、R³、およびR⁴は、同一でも異なってもよい。また、X¹およびX²は一方が塩素原子、他方が臭素原子であって、X¹とX²はsyn配置である。)で表される(Z)-クロロプロモアルケニルシラン。

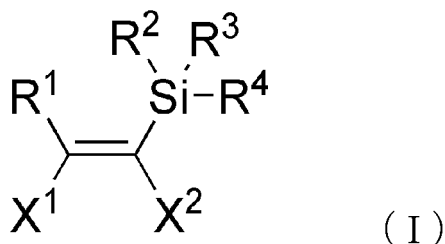
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

化学式 (I) :

【化 1】



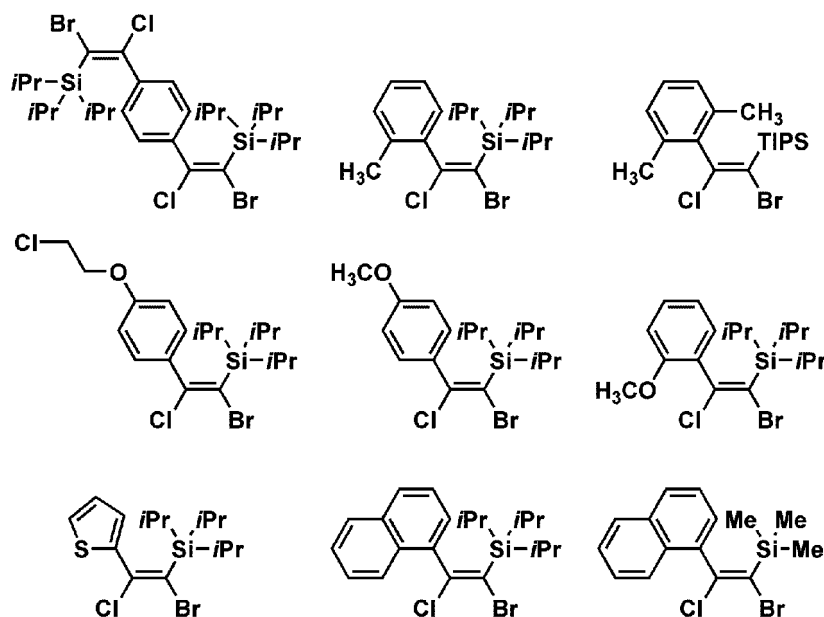
10

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、芳香族炭化水素基または脂肪族炭化水素基であって、置換基を有していてもよく、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、同一でも異なってもよい。また、 X^1 および X^2 は一方が塩素原子、他方が臭素原子であって、 X^1 と X^2 はsyn配置である。)で表される(Z)-クロロプロモアルケニルシラン。

【請求項 2】

化学式 (I) で表される (Z) - クロロプロモアルケニルシランが、

【化 2】



20

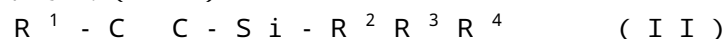
30

(式中、Me はメチル基を、iPr はイソプロピル基を、TIPS はトリイソプロピルシリル基を表す。)

である請求項 1 記載の (Z) - クロロプロモアルケニルシラン。

【請求項 3】

化学式 (II) :



40

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、芳香族炭化水素基または脂肪族炭化水素基であり、置換基を有していてもよく、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、同一でも異なってもよい。)で表されるシリルアセチレンに、一塩化臭素を反応させて、化学式 (I) で表される (Z) - クロロプロモアルケニルシランを生成する工程を含む請求項 1 または 2 記載の (Z) - クロロプロモアルケニルシランの製造方法。

【請求項 4】

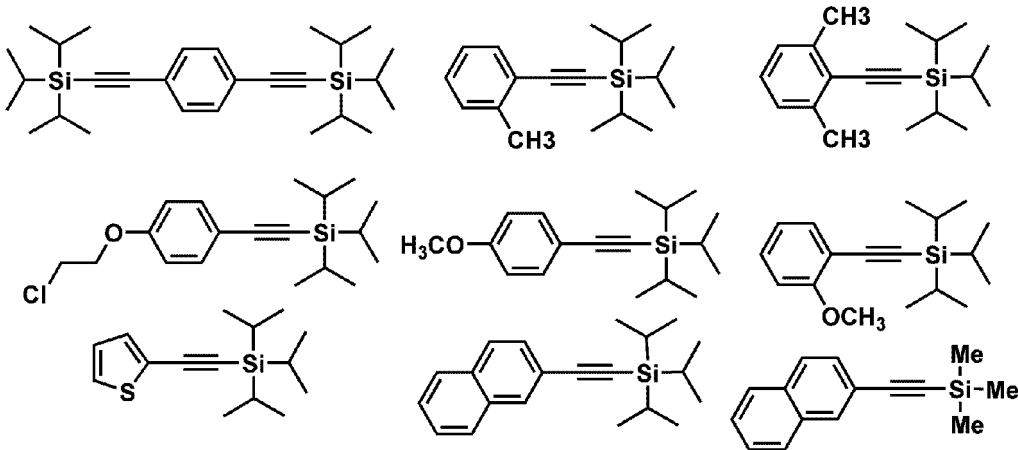
一塩化臭素が、クロロトリメチルシランと N - プロモスクシンイミドにより系中発生させた一塩化臭素である請求項 3 記載の (Z) - クロロプロモアルケニルシランの製造方法。

【請求項 5】

化学式 (II) で表されるシリルアセチレンが、

50

【化3】



10

20

30

40

50

である請求項3または4記載の(Z)-クロロプロモアルケニルシランの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機合成化学における基本的な骨格のひとつであるアルケニルシラン骨格を持つ新規なアルケン化合物、特にビシナル(Z)-クロロプロモアルケニルシランおよびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

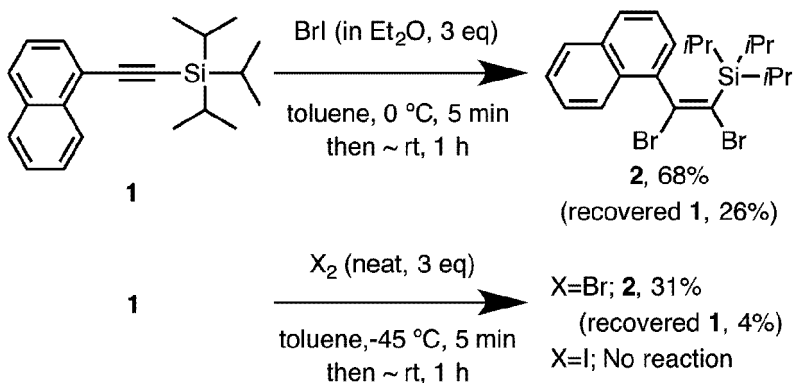
アルケン骨格を有する化合物は、医薬品合成の中間体に有用であることが知られている。なかでもハロゲン化ビニルとケイ素化ビニルは様々な官能基へと変換しやすいため、重要なビニル構造として知られている。そして、特に両者の構造を有するジハロアルケニルシランは、二つのハロゲン原子とケイ素原子がビシナル位置に隣接した特有の構造に起因して、2種のハロゲン、ケイ素を選択的に活性化することにより、四置換オレフィンへの誘導ができることから、合成化学的な視点において、きわめて価値が高い化合物である。

【0003】

しかしながら、ビシナルなクロロプロモアルケニルシランの合成は非常に難しく、たとえばアルキン化合物を出発物質として使用する場合、アルキン化合物の三重結合に対する立体選択的なハロゲンやケイ素の選択的な付加が本質的に困難であって、臭化ヨウ素を付加させても臭素原子しか付加させることができず、収率も低いものであった。また、直接ハロゲン分子を反応させてもハロゲンの付加反応が進行しなかった(Scheme 1参照)。臭素試薬やヨウ素試薬といったハロゲン試薬の中でも、一般的な臭化ヨウ素そのものは取り扱いが困難な物質である。そのため、目的とするジハロアルケニルシラン化合物の効率的かつ簡便な合成法は確立されておらず、四置換アルケンの有用性が認識されるに伴い、ビシナルなジハロアルケニルシランの効率的な合成の確立が望まれていた。

【0004】

【化1】



【0005】

ジハロゲン化合物を合成する方法として、非特許文献1には、アルキン誘導体からプロモアルキンを経由して、1-ヨード-2-プロモアルケンを位置選択的に合成する2段階反応が開示されている。また、非特許文献2には、ジハロゲンの位置および立体選択的の反応が開示されている。しかしながら、いずれも出発物質としてシリルアセチレンを使用するものではなく、また、反応生成物は、いずれも2つのハロゲン原子が(E)配置であって、(Z)配置の化合物は開示されていない。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0006】

10

【非特許文献1】Zhengwang Chen, Huanfeng Jiang, Yibiao Li, and Chaorong Qi, Chem. Commun., 2010, 46, 8049-8051.

【非特許文献2】Akihiro H. Sato, Kazuhiro Ohashi, and Tetsuo Iwasawa, Tetrahedron Letters 2013, 54, 1309-1311

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、有機合成化学における基本的な骨格のひとつであるアルケニルシラン骨格を持つ新規なビシナル(Z)-クロロプロモアルケニルシラン、および、該化合物を効率的かつ簡便に合成する方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

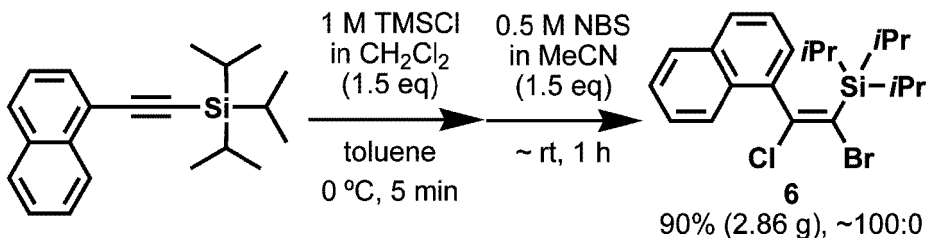
【0008】

本発明者らは、シリルアセチレンの炭素炭素三重結合に対する位置及び立体選択的なハロゲン化について検討したところ、一塩化臭素を炭素炭素三重結合に付加させると、位置および立体選択的なハロゲン化が可能であるとともに、ビシナルなクロロプロモアルケニルシランを簡便かつ効率的に合成可能であることを見出した。また、クロロトリメチルシラン(TMSCl)とN-ブロモスクシンイミド(NBS)を用いれば、一塩化臭素を*in situ*で生成させることが可能であり、該手法を用いることにより、多様なビシナルなクロロプロモアルケニルシラン化合物を簡便かつ高収率で合成することができることを見出し(Scheme 2参照)、本発明を完成した。

30

【0009】

【化2】



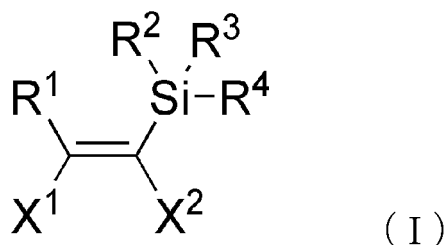
40

Scheme 2

【0010】

すなわち、本発明は、化学式(I)：

【化3】



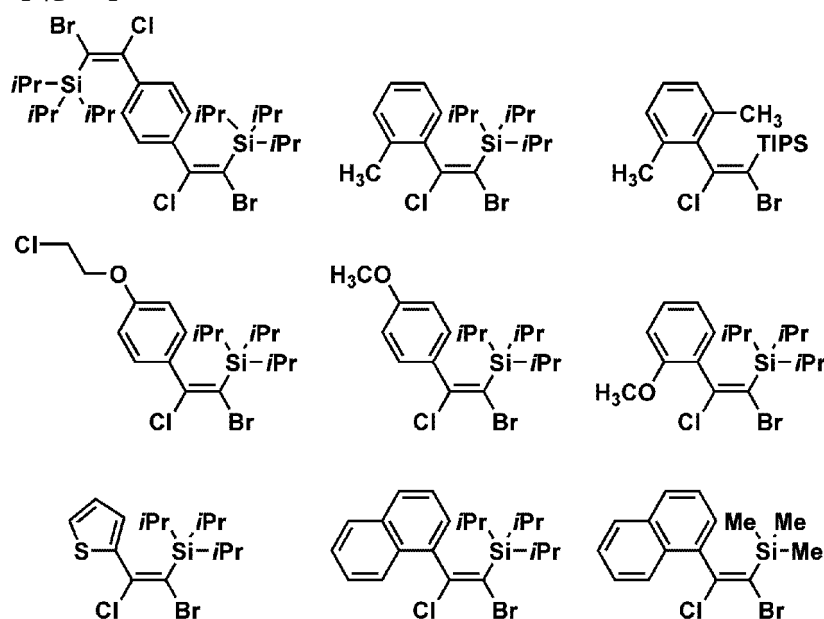
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、芳香族炭化水素基または脂肪族炭化水素基であって、置換基を有していてもよく、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、同一でも異なってもよい。また、 X^1 および X^2 は一方が塩素原子、他方が臭素原子であって、 X^1 と X^2 はsyn配置である。)で表される(Z)-クロロブロモアルケニルシランに関する。

10

【0011】

化学式(I)で表される(Z)-クロロブロモアルケニルシランが、

【化4】



20

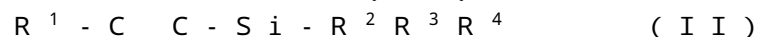
30

(式中、Meはメチル基を、iPrはイソプロピル基を、TIPSはトリイソプロピルシリル基を表す。)

であることが好ましい。

【0012】

また、本発明は、化学式(II)：



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、芳香族炭化水素基または脂肪族炭化水素基であり、置換基を有していてもよく、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、同一でも異なってもよい。)で表されるシリルアセチレンに、一塩化臭素を反応させて、化学式(I)で表される(Z)-クロロブロモアルケニルシランを生成する工程を含む前記(Z)-クロロブロモアルケニルシランの製造方法に関する。

40

【0013】

一塩化臭素が、クロロトリメチルシランとN-プロモスクシンイミドにより系中発生させた一塩化臭素であることが好ましい。

【0014】

化学式(II)で表されるシリルアセチレンが、

シ基、シアノ基、メルカプト基、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリール基、鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基、アルキルシリル基、ジアルキルシリル基、トリアルキルシリル基、重水素原子、ホルミル基、置換または無置換フェニル基、置換または無置換ナフチル基、置換または無置換アントリル基、および、置換または無置換ピレニル基からなる群から選択される少なくとも一つであることが好ましい。また、本発明において、芳香族炭化水素基という場合は、特に断らない限り、ヘテロアリール基も含む。

【0019】

脂肪族炭化水素基は、特に限定されないが、その炭素数は1~32が好ましく、1~18がより好ましく、1~6がさらに好ましい。具体的なアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基および*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられる。

なお、アルキル基は、反応に悪影響がない限り、他の官能基(-O-、-S-、-CO-、-COO-、-N-など)を有していてもよい。

【0020】

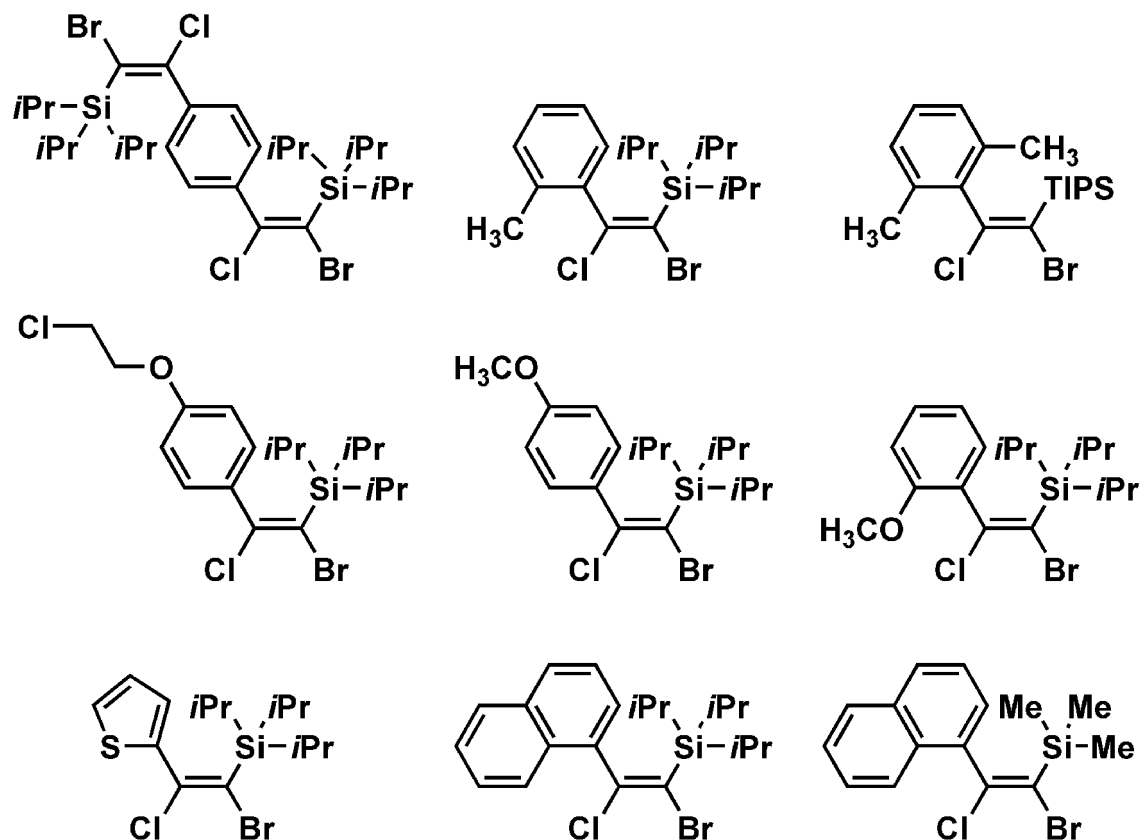
R¹としては、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基が好ましく、R²、R³、R⁴としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基が好ましい。

【0021】

特に好ましい(Z)-クロロプロモアルケニルシランとしては、下記化学式で表される化合物が挙げられる。

【0022】

【化7】



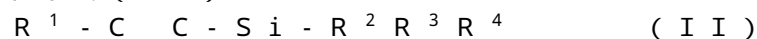
(式中、Meはメチル基を、iPrはイソプロピル基を、TIPSはトリイソプロピルシリル基を表す。)

【0023】

[(Z)-クロロプロモアルケニルシランの製造方法]

また、本発明の(Z)-クロロプロモアルケニルシランの製造方法は、

化学式 (I I) :



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、芳香族炭化水素基または脂肪族炭化水素基であり、置換基を有していてもよく、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、同一でも異なってもよい。)で表されるシリルアセチレンに、一塩化臭素を反応させて、化学式 (I) で表される (Z) - クロロプロモアルケニルシランを生成する工程を含む。

【 0 0 2 4 】

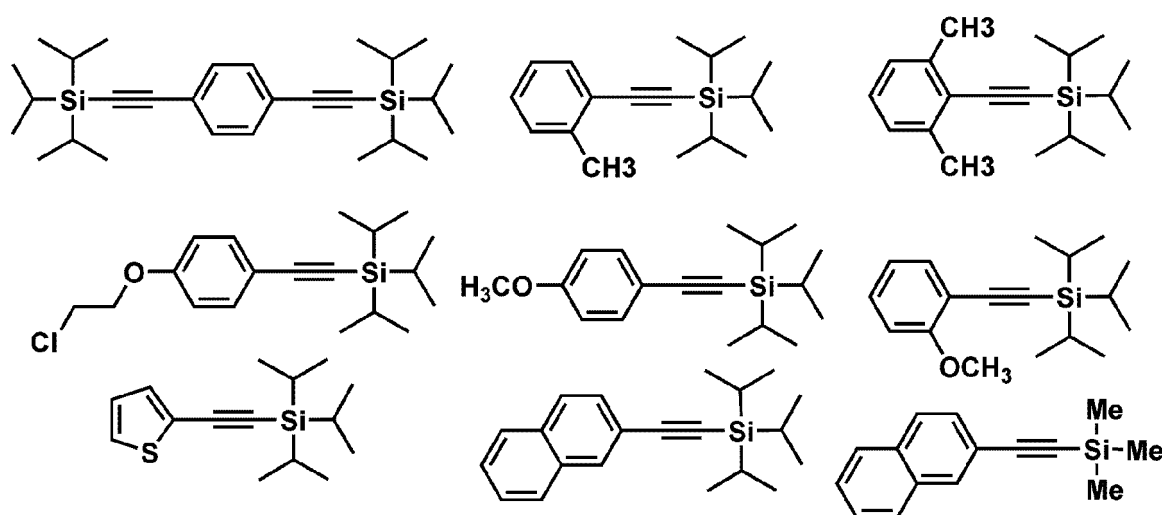
R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 の芳香族炭化水素基または脂肪族炭化水素基は、化学式 (I) で説明したものと同様である。

【 0 0 2 5 】

特に好ましい化学式 (I I) で表されるシリルアセチレンとしては、下記化学式で表される化合物が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

【 化 8 】



【 0 0 2 7 】

一塩化臭素の生成方法は、特に限定されないが、N - プロモスクシンイミドおよびクロロトリメチルシランの組み合わせ、N - クロロスクシンイミドおよびプロモトリメチルシランの組み合わせ、N - プロモスクシンイミドおよびクロロトリイソプロピルシランの組み合わせ、N - クロロスクシンイミドおよびプロモトリイソプロピルシランの組み合わせにより系中発生させる方法が、取扱いが容易で簡便である点で好ましい。

【 0 0 2 8 】

より具体的な反応方法を、N - プロモスクシンイミドおよびクロロトリメチルシランの組み合わせを例として説明する。まず、シリルアセチレンを溶媒に溶解させ、クロロトリメチルシランを溶媒に溶解させた溶液を滴下等の方法により混合し、次に、N - プロモスクシンイミドを溶媒に溶解させた溶液を加える。これらの一連の操作は、予め脱気および不活性ガス置換を行った反応系 (反応容器) 内で行うことが好ましい。不活性ガスとしては、例えば、窒素ガス、アルゴンガス等が挙げられる。その後、所定時間攪拌することが望ましい。

【 0 0 2 9 】

シリルアセチレンと一塩化臭素の混合割合は、特に限定されないが、シリルアセチレンに対する一塩化臭素が、1当量以上であることが好ましく、1.2当量以上であることがより好ましく、1.4当量以上であることがさらに好ましい。一塩化臭素素が1当量以上であると、(Z) - クロロプロモアルケニルシランへの反応が完結しやすく収率を高くすることができる。また、シリルアセチレンに対する一塩化臭素の割合が7当量以下であることが好ましく、5当量以下であることがより好ましく、3当量以下であることがさらに好ましい。

10

20

30

40

50

【0030】

反応温度は特に限定されないが、 $-100 \sim 50$ が好ましく、 $0 \sim 25$ がより好ましい。N-プロモスクシンイミドを添加した後の反応時間も特に限定されないが、 $10 \sim 180$ 分が好ましく、 $30 \sim 90$ 分がより好ましい。

【0031】

反応溶媒は、例えば、非極性溶媒でもよいし、極性溶媒でもよいし、非極性溶媒と極性溶媒との混合溶媒でもよい。溶媒としては、特に限定されないが、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化溶媒、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族溶媒、ペンタン、ヘキサン等のアルカン、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMA)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)等のアミド、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、シクロペンチルメチルエーテル等のエーテル、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン、水等が挙げられる。これらの溶媒は、例えば、1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を混合して使用してもよい。これらの中でも、ジクロロメタン、トルエン、ヘキサン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、シクロペンチルメチルエーテル、及び、水からなる群から選択された少なくとも1種を用いることが好ましい。

10

【0032】

合成した(Z)-クロロプロモアルケニルシランの精製または単離方法も、特に限定されず、定法にしたがって行うことができる。具体的には、例えば、後述の実施例のような方法でもよいし、それに限定されず、他の任意の方法でもよい。また、反応の進行状況は、例えば、TLC(薄層クロマトグラフィー)等により追跡してもよい。

20

【0033】

本発明の製造方法によると、異性体が生じることがなく、(Z)-クロロプロモアルケニルシランのみを選択的に得ることができる。また、この反応においては、粗生成物の段階においても異性体は一切観測されず、単一異性体のみが生成する。さらに、本発明の製造方法によると、グラムスケールで(Z)-クロロプロモアルケニルシランのみを選択的に得ることができる。

【0034】

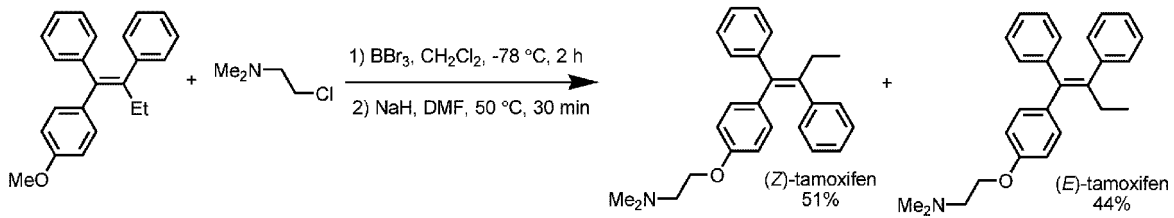
従来合成が困難であるとされていた(Z)-クロロプロモアルケニルシランをワンステップ反応で、かつ、高い立体選択性を保持して合成することが可能となる。

30

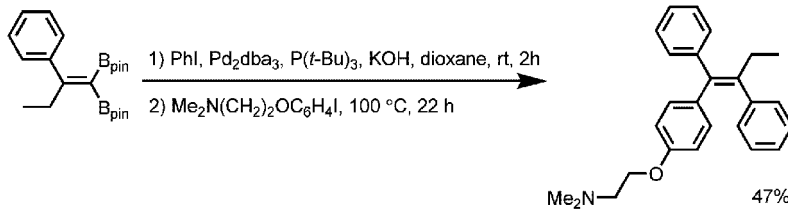
【0035】

得られた(Z)-クロロプロモアルケニルシランは医薬、分子スイッチ、光学材料として有用である可能性が高い。たとえば、薬理作用のあるタモキシフェンは四置換オレフィン構造を有し、ジハロアルケニルシランからの合成が最も単純な合成法と言える。

【化9】



Shiina, I.; Suzuki, M.; Yokoyama, K. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 965.



Shimizu, M.; Nakamaki, C.; Shimono, K.; Schelper, M.; kurahashi, T.; Hiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12506-12507.

【実施例】

【0036】

以下、本発明の実施例について説明する。ただし、本発明は、以下の実施例に限定されない。

【0037】

< 機器 >

^1H 及び ^{13}C NMR スペクトルは、BRUKER - SPECTROSPIN - 400 (商品名) および 5 mm QNP プローブを用い、それぞれ 400 MHz および 100 MHz で記録した。ケミカルシフト値は、微量のモノプロトン溶媒の共鳴を内部標準とし、外部のテトラメチルシラン (TMS) を間接的に参照して百万分率 (ppm) で記録した。略号 s は一重線 (シングレット) を表し、d は二重線 (ダブルット) を表し、t は三重線 (トリプレット) を表し、q は四重線 (カルテット) を表し、m は多重線 (マルチプレット) を表す。元素分析はア・ラビット・サイエンス社 (<http://www.rabbit-sc.jp/>) にて実施した。

なお、特に断らない限り、「Anal.」は元素分析値を表し、元素分析値について、「Calcd. For」は計算値を表し、「Found」は実測値を表す。

マススペクトルは、JEOL GC-mate II (商品名) を用いて EI モードで、及び、Finnigan LCQ DECA (商品名) を用いて ESI モードで測定した。カラムクロマトグラフィーは、シリカゲル (関東化学株式会社、商品名 Silica Gel 60N) を用いて行った。薄層クロマトグラフィー分析は、Merck silica gel 60 F₂₅₄ (商品名) を用いて行った。反応は、特に断らない限り、アルゴン雰囲気下で行った。

【0038】

< 試薬 >

試薬は、関東化学株式会社、和光純薬工業株式会社、東京化成工業株式会社から購入した。全ての試薬は、さらなる精製をせずに使用した。

シリルアセチレン化合物は、パラジウム触媒を用いた菌頭クロスカップリング反応から調製した。

【0039】

本発明の製造方法により合成したクロロプロモアルケニルシランと収率を以下に示す。

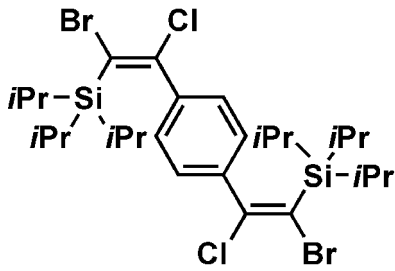
10

20

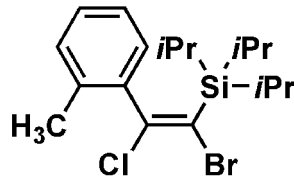
30

40

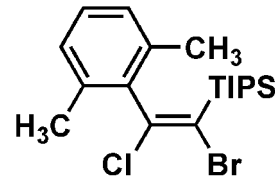
【化10】



4, 82%, 410 mg

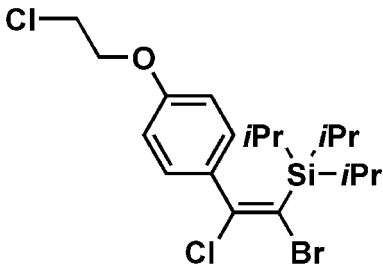


12, 95%, 369 mg

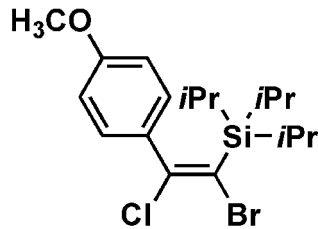


13, 80%, 161 mg

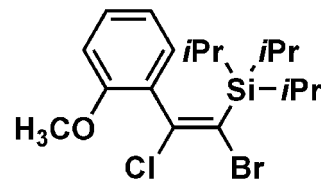
10



9, 92%, 10.0 g

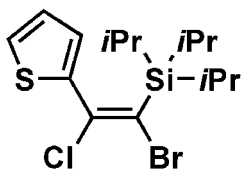


10, 98%, 397 mg

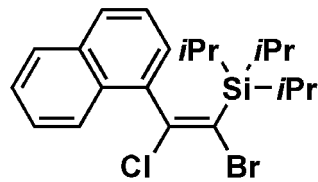


11, 88%, 356 mg

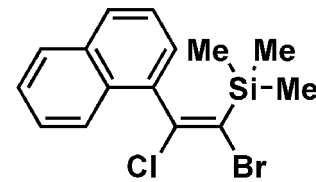
20



14, 38%, 143 mg



6, 90%, 2.86 g



8, 53%, 90 mg

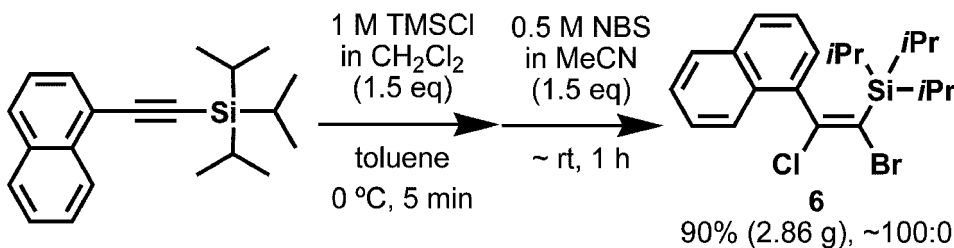
【0040】

[実施例1]

(Z) - (1 - ブロモ 2 - クロロ - 2 - (ナフタレン - 1 -) イニル) トリイソプロピル シラン化合物 6 (Scheme 2) の合成

30

【化11】



アルゴン雰囲気下、0 で無水トルエン (2 mL) 中の化合物 1* (154 mg、0.5 mmol) の溶液に、TMSCl (ジクロロメタン 1 M 溶液を 0.75 mL) を 5 分間で滴下し、反応混合物を 5 分間攪拌した。その後、3 mL のアセトニトリルに NBS (134 mg、0.75 mmol) を溶解した溶液を 5 分間かけて滴下した後、冷却槽を外して、反応混合物を室温まで昇温した。さらに 1 時間攪拌した後、飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液を用いて反応を 0 で停止させた。10 分間攪拌して、反応混合物を常温にした。水層をトルエン 10 mL で 3 回抽出処理して、有機層と合わせた後、飽和食塩水 (15 mL) で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥、濃縮処理後、粗生成物 224 mg を得た。展開溶媒をヘキサンのみとするシリカゲルカラムクロマトで、粗生成物を精製して、白色固体の化合物 6 を 205 mg 得た (収率 95%)。化合物 6 の分析データは、以下のとおりである。

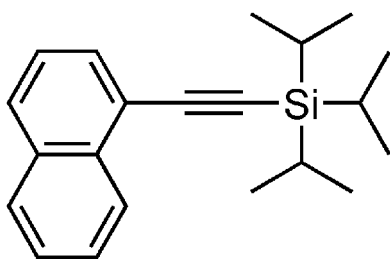
40

【0041】

50

化合物 1 *

【化 1 2】



triisopropyl(naphthalen-1-ylethynyl)silane 10

【0042】

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 8.01 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.87 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.85 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.57 - 7.26 (m, 4H), 0.97 (d, $J = 6.5$ Hz, 9H), 0.90 (sep, $J = 6.5$ Hz, 3H), 0.76 (d, $J = 6.5$ Hz, 9H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 141.2, 136.1, 133.5, 131.2, 130.1, 128.6, 128.3, 127.4, 126.8, 126.4, 125.9, 124.7, 18.9, 18.6, 12.5 ppm.

MS (EI) m/z : 422 (M^+).

IR (neat): 2942, 1863, 1556, 1505, 1461, 1389 cm^{-1} . HRMS (DI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{BrClSi}$: 422.0832, found 422.0820.

【0043】

[実施例 2]

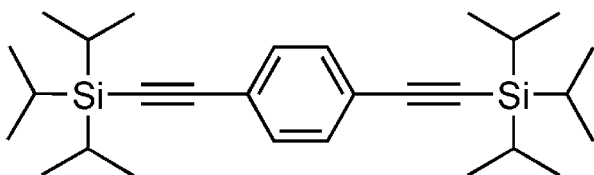
1,4-ビス((Z)-2-プロモ-1-クロロ-2-(トリイソプロピルシリル)ビニル)ベンゼン化合物 4 の合成

アルゴン雰囲気下、0 で無水トルエン (2 mL) 中の化合物 2* (329 mg、0.75 mmol) の溶液に、 TMSCl (ジクロロメタン 1 M 溶液を 4.5 mL) を 5 分間で滴下し、反応混合物を 5 分間攪拌した。その後、9 mL のアセトニトリルに NBS (800 mg、4.5 mmol) を溶解した溶液を 5 分間かけて滴下した後、冷却槽を外して、反応混合物を室温まで昇温した。さらに 1 時間攪拌した後、飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液を用いて反応を 0 で停止させた。10 分間攪拌して、反応混合物を常温にした。水層をトルエン 10 mL で 3 回抽出処理して、有機層と合わせた後、飽和食塩水 (10 mL) で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥、濃縮処理後、粗生成物 605 mg を得た。展開溶媒をトルエンのみとするシリカゲルカラムクロマトで、粗生成物を精製して、白黄色固体の化合物 4 を 410 mg 得た (収率 82%)。化合物 4 の分析データは、以下のとおりである。

【0044】

化合物 2 *

【化 1 3】



1,4-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)benzene

【0045】

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 7.33 (s, 4H), 1.02 (br s

10

20

30

40

50

, 42 H, iPr - H are overlapped) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 142.1, 140.7, 129.2, 126.8, 19.2, 13.1 ppm.

IR (neat): 2940, 2865, 1556, 1461, 1216, 1018 cm^{-1} .

MS (EI) m/z : 669 (M^+).

Anal. Calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{Si}_2$: C, 50.23; H, 6.92. found: C, 50.23; H, 6.86.

【0046】

[実施例3]

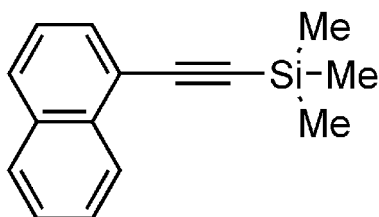
(Z) - (1 - ブロモ2 - クロロ - 2 - (ナフタレン - 1 - イニル) ビニル) トリメチルシラン化合物8の合成

アルゴン雰囲気下、0 で無水トルエン (2 mL) 中の化合物3* (112 mg、0.5 mmol) の溶液に、 TMSCl (ジクロロメタン1 M溶液を0.75 mL) を5分間で滴下し、反応混合物を5分間撹拌した。その後、3 mLのアセトニトリルにNBS (134 mg、0.75 mmol) を溶解した溶液を5分間かけて滴下した後、冷却槽を外して、反応混合物を室温まで昇温した。さらに1時間撹拌した後、飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液を用いて反応を0 で停止させた。10分間撹拌して、反応混合物を常温にした。水層をトルエン10 mLで3回抽出処理して、有機層と合わせた後、飽和食塩水 (15 mL) で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥、濃縮処理後、粗生成物199 mgを得た。展開溶媒をヘキサンのみとするシリカゲルカラムクロマトで、粗生成物を精製して、無色油状物質の化合物8を90 mg得た (収率53%)。化合物8の分析データは、以下のとおりである。

【0047】

化合物3*

【化14】



trimethyl(1-naphthylethynyl)silane

【0048】

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 7.95 (d, $J = 8.24$ Hz, 1H), 7.88 (dd, $J = 8.24, 8.24$ Hz, 2H), 7.59 - 7.41 (m, 4H), -0.22 (s, 9H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 139.3, 136.3, 133.5, 131.3, 130.0, 129.8, 128.3, 127.4, 127.0, 126.5, 125.2, 124.9, -0.5 ppm.

MS (EI) m/z : 338 (M^+).

IR (neat): 3058, 2954, 2896, 1568, 1505, 1390, 1249, 1086, 1045 cm^{-1} .

HRMS (DI): calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{BrClSi}$: 337.9893, found 337.9875.

【0049】

[比較例1]

以下に示すスキームのように、実施例1に示すような手順で、化合物1をヨードトリメチルシランと反応させたが、化合物1が分解した。化合物1をブロモトリメチルシランまたはクロロトリメチルシランと反応させたが、いずれも付加反応が起らなかった。

10

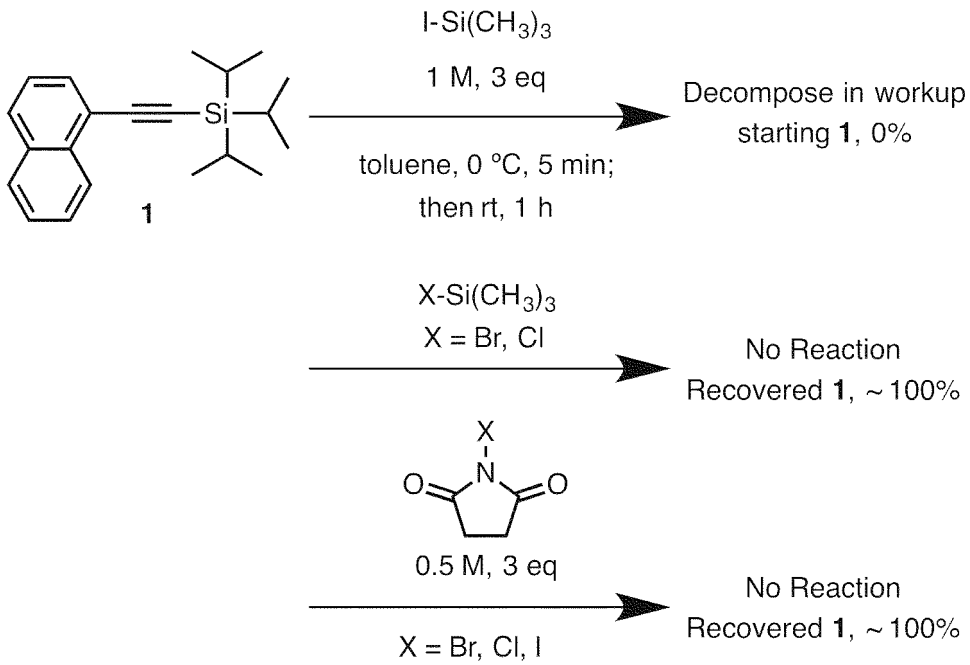
20

30

40

50

【化 1 5】



10

【産業上の利用可能性】

20

【0050】

本発明の(Z)-クロロプロモアルケニルシランは、医薬、分子スイッチ、光学材料として有用である。たとえば、薬理作用のあるタモキシフェンは四置換オレフィン構造を有し、ジハロアルケニルシランからの合成が最も単純な合成法といえる。