

トリアルキルシリルリチウム生成を経由するシリルボランの合成 およびそれを用いたアリールトリフラーの銅触媒シリル化反応

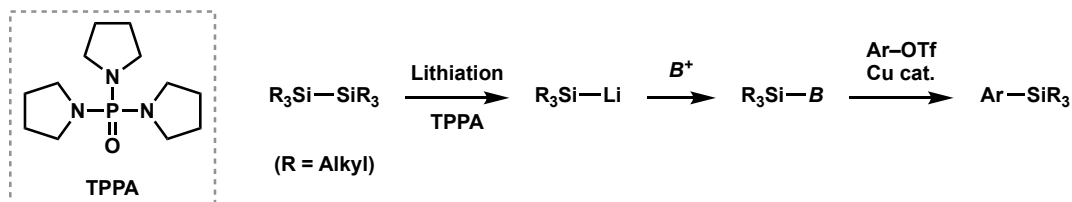
(広島大院先進理工¹・ベルリン工科大学²) ○神尾 慎太郎¹・Rong Shang¹・中本 真晃¹・Martin Oestreich²・吉田 拓人¹

Synthesis of Silylboranes via Generation of Trialkylsilyl Lithium Reagents and Their Use for Copper-Catalyzed Silylation of Aryl Triflates (¹Hiroshima University, ²Technische Universität Berlin) Shintaro Kamio,¹ Rong Shang,¹ Masaaki Nakamoto,¹ Martin Oestreich,² Hiroto Yoshida¹

Although silyl lithium species are key intermediates, being convertible into diverse silicon nucleophiles of high synthetic versatility, methods of accessing them still remain limited. Especially, trialkylsilyl lithiums, which are unavailable through reduction of corresponding silyl chlorides, have been conventionally prepared by lithiation of hexaalkyl disilanes via Si–Si bond cleavage in the presence of carcinogenic hexamethylphosphoric triamide (HMPA) as an activator. We present herein that less toxic tris(*N,N*-tetramethylene)phosphoric triamide (TPPA) could serve as an alternative to HMPA, and that trialkylsilyl lithiums thus generated were trapped by boron electrophiles to afford silylboranes. The resulting silylborane reagents were found to facilely be utilized for copper-catalyzed silylation of aryl triflates to furnish various aryl silanes, in which the silyl moieties were preferentially introduced into the organic frameworks.

Keywords : Trialkylsilyl Lithium; Silylborane; Copper Catalyst; Silylation; Aryl Triflates

シリルリチウム種は合成上汎用性に富むケイ素求核剤に誘導可能な鍵中間体であるが、その調製方法は限定的である。特にトリアルキルシリルリチウムは、対応するシリルクロリドの還元では得られず、発がん性のヘキサメチルリン酸トリアミド(HMPA)を活性化剤としたヘキサアルキルジシランのSi–Si結合開裂を伴うリチオ化により従来調製されている¹⁾。今回われわれは、低毒性なトリピロリジノホスフィンオキシド(TPPA)をHMPAの代替物質としたトリアルキルシリルリチウム生成法を開発し、これをホウ素求電子剤で捕捉するシリルボラン合成を達成した。さらに、得られたシリルボランは銅触媒存在下、アリールトリフラーと反応させるとケイ素部位が選択的にアリール基に導入され、種々のアリールシランが得られることも見つけた。



1) W. C. Still, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3063–3064.