パラジウム触媒とヒドロシランを用いたフッ化アシルのアルデヒドへの選択的変換

（東理大理工）○林 瑞穂・荻原 陽平・坂井 教郎

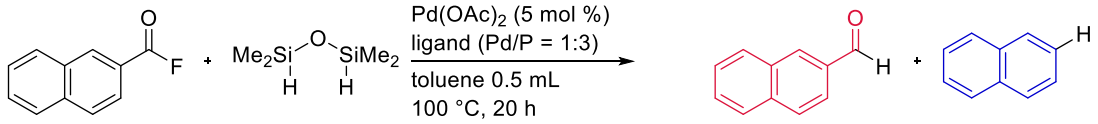
Palladium-Catalyzed Selective Synthesis of Aldehydes Using Acyl Fluorides and a Hydrosilane

(*Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science*) ○Mizuho Hayashi, Yohei Ogiwara, Norio Sakai

Our research group reported a palladium-catalyzed reductive conversion of acyl fluorides with triethylsilane.[1] In this reaction, a decarbonylation step of acyl fluoride can be controlled by using two types of phosphine ligand; when using PCy_3 as a ligand, aldehydes were obtained selectively, on the other hand, arenes were formed by utilizing DCPE ligand. Herein, we found that besides ligands, a hydrosilane also has an influence on product selectivity. When 2-naphthoyl fluoride (**1**) was treated with TMDS in the presence of $Pd(OAc)_2$ (5 mol %) and a phosphine ligand (PCy_3 or DCPE) in toluene at 100 °C for 20 h, the usage of PCy_3 afforded the corresponding aldehyde **2** in 74% yield, selectively. In the case of DCPE, aldehyde **2** was also given in 71% yield, and the generation of naphthalene (**3**) was suppressed.

Keywords : Acyl Fluoride; Palladium Catalyst; Hydrosilane; Aldehyde

当研究室では、パラジウム触媒を用いたフッ化アシルのトリエチルシラン(Et_3SiH)による還元的分子変換反応を報告している[1]。この反応では、2 種類のホスフィン配位子を使い分けることで、脱カルボニル化を制御することができる。すなわち、PCy_3 を用いるとアルデヒドが、DCPE を用いると脱カルボニル化体である芳香族化合物がそれぞれ選択的に得られる。今回我々は、配位子だけではなくヒドロシランも、生成物の選択性に影響を与えることを見出した。フッ化アシル **1** に対し、触媒量の酢酸パラジウムとホスフィン配位子存在下、Et_3SiH の代わりに 1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン (TMDS)を作用させた。配位子として PCy_3 を用いた場合、対応するアルデヒド **2** が収率 74%で生成した。また、配位子として DCPE を用いたところ、優先的にアルデヒド **2** が 71%の収率で得られ、Et_3SiH のときとは異なり、脱カルボニル化体であるナフタレン(**3**)の生成が抑制された。



1	TMDS 1.4 equiv (based on *Si*–H)		**2**	**3**
		PCy_3:	74%	4%
		DCPE:	71%	15%

1) Y. Ogiwara, Y. Sakurai, H. Hattori, N. Sakai, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 4202.

© The Chemical Society of Japan