

## ブタジエン誘導体の還元的環化によるアリルホウ素部位を有するゲルマサイクルの合成とアリル求核種としての利用

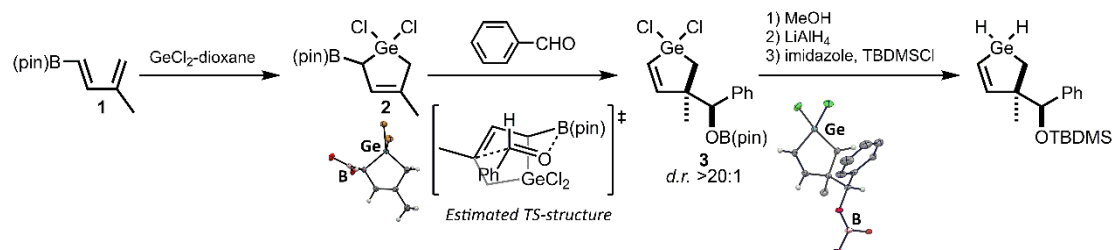
(阪大院工) 小西 彬仁・○泉 優吾・安田 誠

Synthesis of Germacycles with Allyl Boron Moiety via Reductive Cyclization of Butadiene Derivatives and Allylation with Aldehydes (*Graduate School of Engineering, Osaka University,*) Akihito Konishi, ○Yugo Izumi, Makoto Yasuda

Divalent germanium has moderate reducing ability and stability, and is of interest for application to synthetic organic reagents. We have reported that germanium enolates and allyl germaniums generated by reducing halides with Ge(II) salts are suitable for highly stereoselective carbon-carbon bond formation. In this study, we investigated the synthesis and reactivity of boron-substituted germacycle **2**. From boron-substituted 1,3-diene **1** and GeCl<sub>2</sub>, germacycle **2** was reductively obtained in high yield. Since the reaction did not proceed with tin belonging to the same group as germanium, an appropriate reducing ability is required. The allylboron and allylgermanium moieties coexist in the germacycle **2**. The germacycle **2** reacted with an aromatic aldehyde at the allylboron moiety to give the product **3** with a high diastereoselectivity. The rigid 6-membered ring transition state derived from the ring structure of **2** contributes to the high stereoselectivity. In the presentation, we will describe the synthesis and reactivity of **2** and the derivation of **3**.

**Keywords** : Germanium; Boron; Cheletropic Reaction; Allylation; Diastereoselectivity

二価ゲルマニウムは適度な還元力と安定性を兼ね備え、有機合成試剤への応用に興味を持たれる。我々は、Ge(II)塩を用いてハロゲン化物を還元することで発生させたゲルマニウムエノラート<sup>1)</sup>やアリルゲルマニウム<sup>2)</sup>が、高立体選択的な炭素-炭素結合形成に適することを報告した。本研究では、ホウ素置換ゲルマサイクル**2**の合成と反応性を検討した。ホウ素置換1,3-ジエン**1**とGeCl<sub>2</sub>から、還元的にゲルマサイクル**2**が高収率で得られた。同族のスズでは反応が進行しなかったため適度な還元力が必要だと考えられる。**2**にはアリルホウ素、ゲルマニウム部位が共存しており、芳香族アルデヒドとの反応では、アリルホウ素部位で反応した生成物**3**が高ジアステレオ選択的に得られた。**2**の環構造に由来した剛直な六員環遷移状態が立体選択性発現に寄与していると考えられる。発表では、**2**の合成と反応性、**3**の誘導化について述べる。



(1) a) Minami, Y.; Konishi, A.; Yasuda, M. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 9818.

b) Tanaka, S.; Yasuda, M.; Baba, A. *Synlett* **2007**, 1720.

(2) Minami, Y.; Nishida, K.; Konishi, A.; Yasuda, M. *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 1852.