

## 金属カルシウム還元による $\alpha$ -シリルスチレン類の $\beta$ 位シリル化反応

(長岡技科大院工) ○根岸 拓人・張 田原・前川 博史  
 Ca-Promoted Reductive  $\beta$ -Silylation of  $\alpha$ -Silyl Styrenes (*Nagaoka University of Technology*)  
 ○Takuto NEGISHI, Tianyuan ZHANG, Hirofumi MAEKAWA

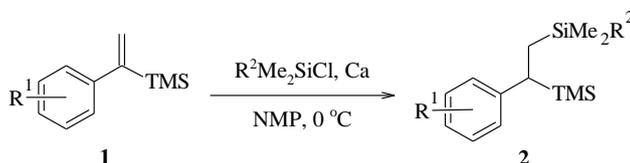
In the presence of chlorotrimethylsilane, calcium-promoted reductive silylation of  $\alpha$ -silyl styrene in NMP gave a disilylated compound in which a trimethylsilyl group was introduced to the  $\beta$ -position. The use of different silylating agents and various  $\alpha$ -silyl styrenes as starting materials also gave the corresponding disilylated products in good yields.

*Keywords: Electron Transfer Reaction; Calcium; Reductive Cross-Coupling Reaction; Silylation;  $\alpha$ -Silyl Styrene*

本研究室では、スチレンの  $\alpha$  位にトリフルオロメタンスルホニルオキシ基を有する化合物を金属マグネシウム還元すると、トリフラートに替えてトリメチルシリル基を導入した化合物が得られることを報告した<sup>1)</sup>。得られた  $\alpha$ -シリルスチレンのサイクリックボルタンメトリーにより測定した還元電位は、-2.63 V であり、そのため生成物のマグネシウム還元は起こらなかったと考えられる。

そこで本研究では、クロロトリメチルシラン存在下の NMP 溶媒中で、 $\alpha$ -シリルスチレン **1** を原料としてマグネシウムよりも還元力が強い金属カルシウムを用いた還元シリル化反応を行った結果、 $\alpha$ -シリルスチレンの  $\beta$  位にトリメチルシリル基が導入されたジシリル化合物 **2** が良好な収率で得られることを見出した。溶媒を DMF や DMI, アセトニトリルなどに変えて反応を行ったところ、収率は低下した。一方で、温度を室温から低温に変化させると収率が向上し、0 °C で収率は最大となった。また最適条件下で出発物質として他のシリル化剤(Entry 1, 2)や、芳香環上に官能基を有する基質(Entry 3)を用いて反応を行った結果、同様に進行し、好収率で対応する化合物が得られた(Table)。

Table. Ca-promoted silylation of **1**



Entry	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	<b>2</b>	Yield (%)
1	H	Me	<b>2a</b>	64
2	H	Et	<b>2b</b>	57
3	4-Me	Me	<b>2c</b>	40

Conditions: **1** (1.5 mmol), R<sup>2</sup>Me<sub>2</sub>SiCl (8 eq.), Ca (3 eq.), NMP (10 mL), N<sub>2</sub> atmosphere, 0 °C

1) 田原正太, 前川博史, 日本化学会第 97 春季年会講演予稿集, 2F5-13(2017)