

## 銅の 1,4-転位を経由するシリルメチルボロン酸エステルの合成

(阪大院基礎工<sup>1)</sup>) ○茂庭 弘和<sup>1</sup>・新谷 亮<sup>1</sup>

Synthesis of (Silylmethyl)boronates via 1,4-Copper Migration (<sup>1</sup>Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○Hirokazu Moniwa,<sup>1</sup> Ryo Shintani<sup>1</sup>

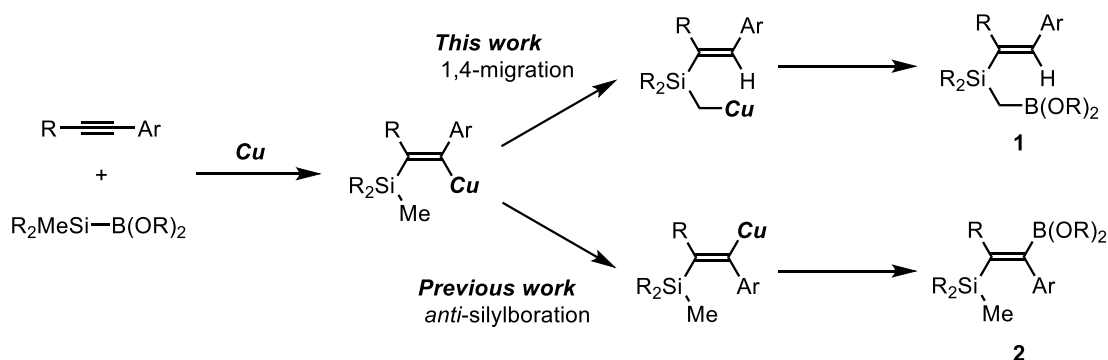
Reactions involving a transition-metal migration within an organic molecule are useful processes that allow for a bond-formation at a position where direct functionalization is difficult to achieve. The reported such reactions typically utilize precious metals such as palladium and rhodium, and the reactions with inexpensive 3d transition-metals are very limited.

Recently, we developed *anti*-selective silylboration of internal alkynes using a copper catalyst, and during the course of its study, we found that (silylmethyl)boronates **1** could be generated as minor products via alkenyl-to-alkyl 1,4-copper migration for certain internal alkynes. Through examination of the reaction conditions, herein we report selective synthesis of (silylmethyl)boronates from internal alkynes and silylboronates via 1,4-copper migration.

**Keywords** : Copper catalyst; 1,4-Migration; Silylboration; Internal alkynes

有機分子上で遷移金属の転位を経由する反応は、直接官能基化が困難な位置での結合形成を可能にする有用なプロセスである。これまでに報告されている金属の転位反応の多くは、パラジウムやロジウムなどの貴金属を用いたものであり、安価な 3d 遷移金属を用いた反応は非常に限られている<sup>1)</sup>。

一方、最近我々は、銅触媒を用いた内部アルキンのアンチ付加選択的なシリルホウ素化反応を達成した<sup>2)</sup>。この研究の過程において、基質に用いる内部アルキンによっては、アンチ付加体 **2** とともに 1,4-銅転位を介して生じるシリルメチルボロン酸エステル **1** が副生成物として得られることを見出した。今回我々は、反応条件の検討により、1,4-銅転位を優先的に進行させることに成功し、内部アルキンとシリルボロン酸エステルからシリルメチルボロン酸エステルの選択的な合成を達成した。



1) For a review on 1,*n*-migration of transition metals: X. Dong, H. Wang, H. Liu, F. G. Wang, *Org. Chem. Front.*, **2020**, 7, 3530.

2) (a) H. Moniwa, R. Shintani, *Chem. Eur. J.*, **2021**, 27, 7512. See also: (b) T. Ohmura, Y. Takaoka, M. Sugimoto, *Chem. Commun.*, **2021**, 57, 4670.