

Ru 触媒を用いた 1-(ボリル)アルカ-1-インと 1,1-ジ(ボリル)アルカ-3-エンの Alder エン反応

(岡山大工) ○三木 祥輔・三浦 智也

Ruthenium-Catalyzed Alder Ene Reaction of 1-(Boryl)alk-1-ynes and 1,1-Di(boryl)alk-3-enes
(Faculty of Engineering, Okayama University) ○Shosuke Miki, Tomoya Miura

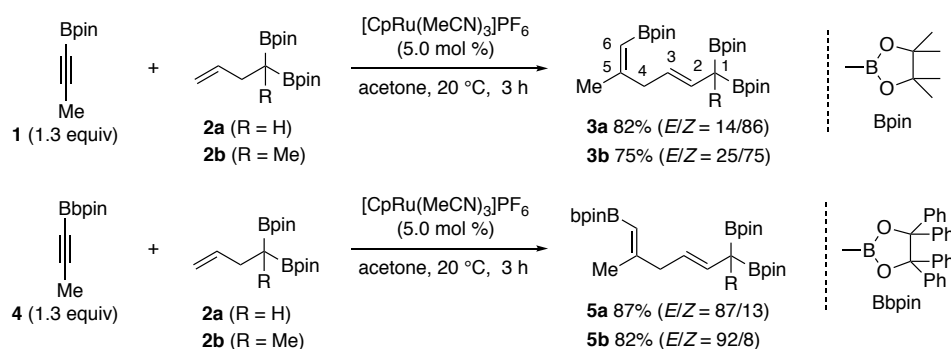
A Ru(II)-catalyzed Alder ene reaction of 1-(boryl)alk-1-ynes and 1,1-di(boryl)alk-3-enes is reported. This reaction provides a unique method for the stereoselective synthesis of 1,1,6-tri(boryl)alk-2,5-dienes, which are available in an allylboration reaction of aldehydes. Of note is that the *E/Z* configuration of the products at the C(6) position are reversed when Bpin and Bbpin (bpin = benzopinacolato) groups are used as the substituent on the alkyne.

1-[(Pinacolato)boryl]pro-1-yne (**1**) was treated with 1,1-di(boryl)alk-3-enes **2** in the presence of [CpRu(MeCN)₃]PF₆ (5.0 mol %) at 20 °C for 3 h. (*2E,5Z*)-Isomers of 1,1,6-tri(boryl)alk-2,5-diene **3** were preferentially formed. On the other hand, when 1-[(benzopinacolato)boryl]pro-1-yne (**4**) was used as a coupling partner of **2**, (*2E,5E*)-isomers of 1,1,6-tri(boryl)alk-2,5-diene **5** were predominantly formed.

Keywords : Ruthenium, Ene reaction, Stereoselective synthesis, Boryl group

ルテニウム触媒を用いた 1-(ボリル)アルカ-1-インと 1,1-ジ(ボリル)アルカ-3-エンの Alder エン反応について報告する。本反応では、アルデヒドのアリル化反応に利用可能な 1,1,6-トリ(ボリル)アルカ-2,5-ジエンを立体選択的に与える¹⁾。興味深いことに、アルキンの置換基として Bpin 基と Bbpin 基 (bpin = benzopinacolato) では、生成物の *E/Z* 比が逆になる。

末端に Bpin 基を有するアルキン **1** と 1,1-ジ(ボリル)アルカ-3-エン **2** を [CpRu(MeCN)₃]PF₆ 存在下、20 °C で 3 時間攪拌したところ、(*2E,5Z*)体の **3** が主として得られた。一方、末端に Bbpin 基を有するアルキン **4** を用いると、(*2E,5E*)体の **5** が主として得られた。



1) For the seminal work on the Ru-catalyzed Alder ene reaction of borylated alkynes and alkenes, see: E. C. Hansen, D. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3252.