

単体アルカリ金属を用いたアリールシリルエーテルの炭素-酸素結合の還元的切断

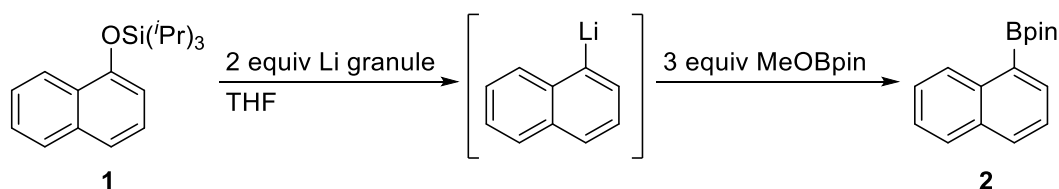
(京大院理) ○浅井 大揮・高橋 郁也・齊藤 颯・依光 英樹

Reductive Cleavage of the Carbon–Oxygen Bond in Aryl Silyl Ethers by Means of Alkali Metals (*Graduate School of Science, Kyoto University*) ○Daiki Asai, Fumiya Takahashi, Hayate Saito, Hideki Yorimitsu

Phenols and naphthols are among the most basic building blocks in organic synthesis owing to their wide availability. While methods for the functionalization of phenols such as electrophilic aromatic substitution reactions have been well-established, their transformations involving the cleavage of the carbon–oxygen bond are underdeveloped. Recently, we have reported a method for the preparation of allenyllithium species via reductive cleavage of the C–O bond in the corresponding propargylic ethers by means of alkali metals.¹ In this context, we envisioned that reductive lithiation of readily available aryl silyl ethers would open up a new route to prepare aryllithium species starting from the corresponding phenols. Herein we found that 1-naphthyl silyl ether **1** reacted with lithium granule in THF to generate 1-naphthyllithium. The subsequent addition of methoxypinacolborane (MeOBpin) to the resulting solution of 1-naphthyllithium gave the corresponding 1-naphthylboronate **2**.

Keywords: *Aryl silyl ethers; Arylmetal species; Reductive cleavage*

フェノールおよびナフトール類は、その入手容易性の高さゆえに、有機合成におけるビルディングブロックとして有用である。芳香族求電子置換反応などに代表される、フェノール類の芳香環上の周辺修飾手法は多数開発されてきた一方、その強固な炭素-酸素結合の切断を伴う変換手法は未だ発展の余地を残している。最近我々は、単体アルカリ金属による還元を用いた、プロパルギルエーテル類の炭素-酸素結合切断を伴うアレニルリチウム種の発生法を報告した¹⁾。このような背景のもと我々は、入手容易なアリールシリルエーテルの還元的リチオ化が実現できれば、フェノール類を出発物とする新たなアリールリチウム種の発生法となると考えた。実際に、THF 溶媒中、1-ナフチルシリルエーテル **1** に対して粒状リチウムを作用させたところ、炭素-酸素結合の還元的切断が進行し 1-ナフチルリチウムが生じた。得られた 1-ナフチルリチウムの THF 溶液に対してメトキシピナコールボラン (MeOBpin) を加えると、対応する 1-ナフチルボロン酸エステル **2** が生成した。



1) S. Koyama, F. Takahashi, H. Saito, H. Yorimitsu, *Org. Lett.* **2021**, 23, 8590.