

## フッ化ジルコノセンとパラジウム触媒を用いた $\beta$ -ブロモスチレンとアルキンの還元的クロスカップリング反応

(東理大理工) ○石塚 琴音・島田 峻義・荻原 陽平・坂井 教郎

Reductive Cross-coupling of  $\beta$ -Bromostyrene with Alkynes Using  $\text{Cp}_2\text{ZrF}_2$  and Palladium Catalyst (*Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science*) ○Kotone Ishizuka, Takanori Shimada, Yohei Ogiwara, Norio Sakai

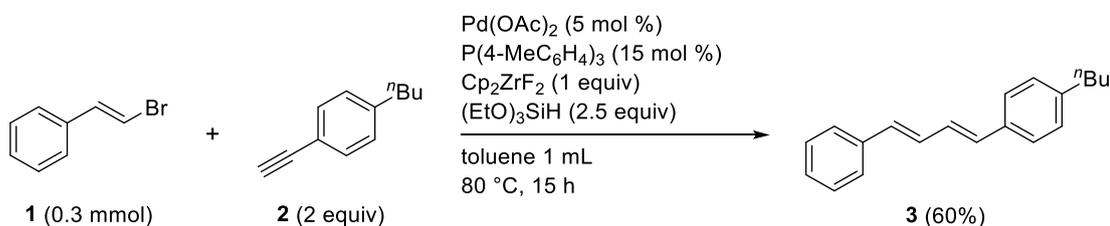
Since alkenes are widely used in pharmaceuticals and functional materials, developing convenient methods for the synthesis of alkenes is an important method. Reductive cross-coupling reactions are one of the most convenient methods for the synthesis of alkenes. Our group has reported a reducing cross-coupling reaction of aryl halides and alkynes using a zirconocene fluoride-hydrosilane reduction system with a palladium catalyst<sup>1)</sup>. In this study, we found that 1,3-diene is synthesized from  $\beta$ -bromostyrene and alkynes with palladium acetate-phosphine catalyst in this reduction system.

Reaction of  $\beta$ -bromostyrene (**1**) with 1-butyl-4-ethynylbenzene (**2**) using zirconocene difluoride, palladium acetate, 4-methylphenylphosphine, and triethoxysilane produced 1,3-diene **3** in 60% yield. Furthermore, the substrate generality of this reaction was investigated.

*Keywords* : Reducing Cross-coupling; Zirconocene Difluoride; 1,3-Diene; Palladium Acetate

還元的クロスカップリング反応は、還元剤存在下、有機ハロゲン化合物とアルキンから医薬品や機能性材料に広く含まれるアルケン骨格を簡便に合成できるため、有機合成化学上重要な手法のひとつである。当研究室では、パラジウム触媒存在下、フッ化ジルコノセン-ヒドロシラン還元系を用いることで、ハロゲン化アリアルとアルキンの還元的クロスカップリング反応が進行することを報告している<sup>1)</sup>。今回我々は、この還元系に対し、酢酸パラジウム-ホスフィン触媒を作用させることで $\beta$ -ブロモスチレンとアルキンから1,3-ジエンを合成できることを見出した。

$\beta$ -ブロモスチレン(**1**)と1-ブチル-4-エチニルベンゼン(**2**)を基質とし、フッ化ジルコノセン、酢酸パラジウム、配位子に4-メチルフェニルホスフィン、還元剤にトリエトキシシランを加えて反応を行ったところ、目的の1,3-ジエン**3**が60%の収率で得られた。さらに、本反応の基質一般性を調査した。



1) Takahashi, K.; Ogiwara, Y.; Sakai, N. *Chem. - Asian J.* **2018**, *13*, 809–814.