

パラジウム触媒によるアシルシランの炭素－ケイ素結合のアレンへの付加反応

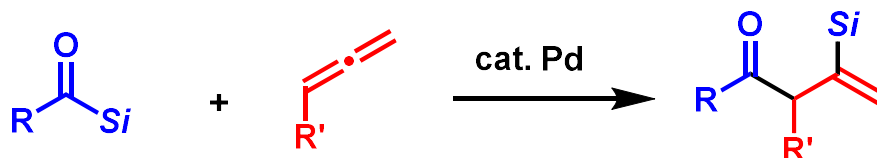
(阪大院工¹・ICS-OTRI²・立教大院理³) ○稲垣 徹哉¹・櫻井 駿¹・山中 正浩³・鳶 守^{1,2}

Addition of Carbon–Silicon Bonds in Acylsilanes to Allenes Using a Palladium Catalyst (¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²Innovative Catalysis Science Division, Institute for Open and Transdisciplinary Research Initiatives (ICS-OTRI), Osaka University, ³Faculty of Science, Rikkyo University) ○Tetsuya Inagaki,¹ Shun Sakurai,¹ Masahiro Yamanaka,³ Mamoru Tobisu^{1,2}

Addition of the carbon–silicon bonds of organosilicon compounds to unsaturated compounds, such as alkenes and alkynes, is limited to the reactions using strained cyclic silanes,¹ silyl cyanides,² and intramolecular reactions.^{3,4} In this study, we found a palladium-catalyzed addition of acylsilanes to allenes.^{5,6}

Keywords : *Palladium Catalyst; Acylsilane; Allene; Silylacylation; Carbon-Silicon Bond*

遷移金属触媒を用いて有機ケイ素化合物の炭素－ケイ素結合を切断し、アルケンやアルキンなどの不飽和化合物に付加させるカルボシリル化反応は、ひずんだ環状シラン¹、シリルシアニド²および分子内³の反応に限定的である。⁴ 一方、アシルシランの炭素－ケイ素結合は光照射下でアルキンに付加することが知られているが、分子間反応はアセチレンジカルボン酸エステルとの反応に限定される。⁵ 当研究室では最近、パラジウム触媒存在下、アシルシランとアルケンとを反応させると、シロキシシクロプロパン化が進行することを報告した。⁶ 本研究では、アルケンの代わりにアレンを用いると、アシルシランの炭素－ケイ素結合がアレンへ付加するシリルアシル化が進行することを見出した。



1) Review: Li, L.; Zhang, Y.; Gao, L.; Song, Z. *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 1466.

2) Chatani, N.; Takeyasu, T.; Horiuchi, N.; Hanafusa, T. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 3539.

3) (a) Shintani, R.; Kurata, H.; Nozaki, K. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 11378. (b) Yang, Q.; Liu, L.; Chi, Y.; Hao, W.; Zhang, W. –X.; Xi, Z. *Org. Chem. Front.*, **2018**, 5, 860.

4) Lewis acid-mediated carbosilylation via a cationic mechanism using allylsilanes, propargylsilanes and alkenylsilanes was also reported. For example, see: a) Yoshikawa, E.; Gevorgyan, V.; Asao, N.; Yamamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6781. b) Yoshikawa, E.; Kasahara, M.; Asao, N.; Yamamoto, Y. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 4499. c) Asao, N.; Nabatame, K.; Yamamoto, Y. *Chem. Lett.* **2001**, 982.

5) a) Zhang, H. –J.; Becker, P.; Huang, H.; Pirwerdjan, R.; Pan, F. –F.; Bolm, C. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 2157. b) Becker, P.; Priebbenow, D. L.; Zhang, H. –J.; Pirwerdjan, R.; Bolm, C. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 814.

6) Sakurai, S.; Inagaki, T.; Kodama, T.; Yamanaka, M.; Tobisu, M. *J. Am. Chem. Soc.* in press (doi: <https://doi.org/10.1021/jacs.1c11497>)