

水素化ジイソブチルアルミニウムを用いる 1-ハロ-4-シリル-1,3-エンインからのシロール類のワンポット合成

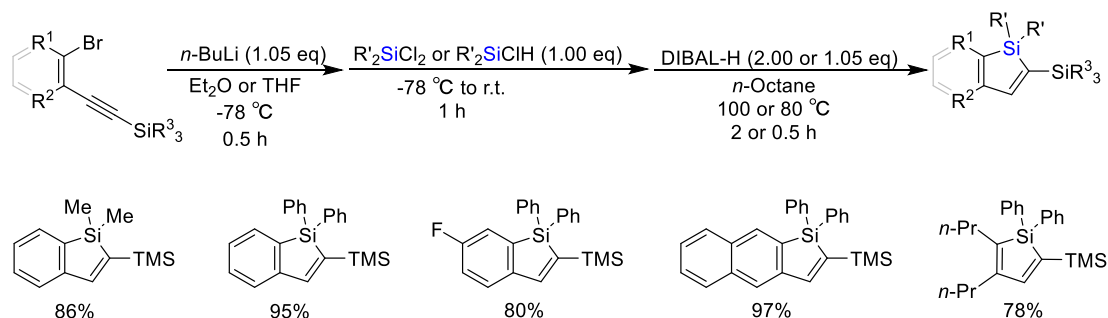
(埼大院理工) ○風間 洸洋・木下 英典・三浦 勝清

Diisobutylaluminum Hydride Promoted One-pot Synthesis of Siloles from 1-Halo-4-silyl-1,3-enynes (*Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*) ○Koyo Kazama, Hidenori Kinoshita, Miura Katsukiyo

We have reported diisobutylaluminum hydride (DIBAL-H)-promoted synthesis of benzosiloles and unsymmetrically substituted siloles bearing different substituents from the corresponding 1-silyl-2-[(trimethylsilyl)ethynyl]benzenes and 1,4-disilyl-1,3-enynes in good to excellent yields.¹ However, the synthetic method is saddled with a critical defect. It is needed to synthesize and purify the hardly accessible starting materials. To overcome this problem, we achieved a one-pot synthesis of benzosiloles and siloles from commercially or readily available starting materials, 1-bromo-2-[(trimethylsilyl)ethynyl]benzenes and 1-halo-4-silyl-1,3-enynes. The sequential reaction consisting of lithiation, silylation, and diisobutylaluminum hydride-promoted cyclization enabled direct conversion of these substrates into the multisubstituted siloles in good to excellent yields. This reaction efficiently proceeded through double C-Si bond formation in one vessel.

Keywords : Silole; Diisobutylaluminum Hydride

我々は、1-シリル-2-[(トリメチルシリル)エチニル]ベンゼンや1,4-ジシリル-1,3-エンインに水素化ジイソブチルアルミニウムを作用させると、ベンゾシロールや異なる置換基を有する非対称シロールが効率良く合成できることを既に報告している¹⁾。しかし、この手法には、基質の合成や単離が難しいという欠点があった。このため、本研究では、これらのシロールを入手容易な基質から効率よく得る反応を検討した。その結果、2-ブロモ-1-トリメチルシリルエチニルベンゼンや1-ハロ-4-トリメチルシリル-1,3-エンインに対して、同一容器内でブチルリチウム、ジクロロシラン、水素化ジイソブチルアルミニウムを連続的に作用させると、目的のシロール類を高収率で合成できることが明らかになった。ワンポットで2つの炭素-ケイ素結合を連続的に形成させることで、効率的なシロール合成法の開発に成功した。



1) H. Fukumoto, A. Ueda, H. Kinoshita, K. Miura, *Tetrahedron* **2018**, 74, 1632-1645.