

炭酸ビニルの還元的ジボリル化を経るビニルボロン酸エステルの合成

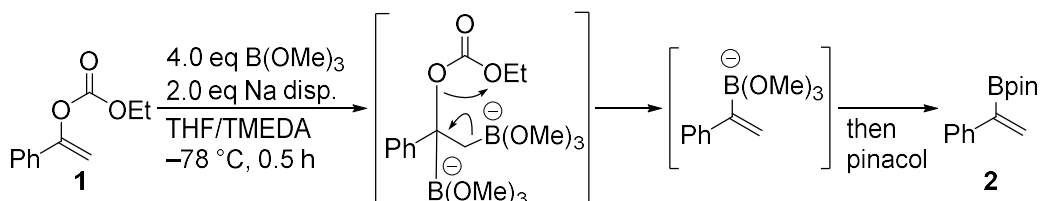
(京大院理) ○児山 駿介・高橋 郁也・齊藤 颯・依光 英樹

Synthesis of Vinylboronates from Vinyl Carbonates via Reductive Diboration (*Graduate School of Science, Kyoto University*) ○Shunsuke Koyama, Fumiya Takahashi, Hayate Saito, Hideki Yorimitsu

We have been developing reductive transformations by means of alkali metals and boron electrophiles,¹ and recently we are interested in generations of organometallic species involving cleavages of carbon–heteroatom bonds.² For example, a new method for the preparation of allenyllithium species from propargylic ethers via reduction of the alkyne moiety was reported.^{2b} In this work, we focus on carbonate esters as a leaving group which can endure strongly reducing conditions. Vinyl carbonate **1** underwent reduction with sodium metal in the presence of trimethoxyborane to result in diboration of the alkene unit, and the subsequent elimination of the carbonate ester moiety and the vicinal boron unit gave the corresponding vinylboronate **2** after treatment with pinacol.

Keywords : Vinyl Carbonates; Sodium Metal; Vinylboronates

我々は、単体アルカリ金属とホウ素求電子剤を用いた還元的変換反応の開発に取り組んでおり、最近では、炭素–ヘテロ原子間結合の切断を伴う有機金属種の発生に注目している²⁾。例えば、プロパルギルエーテル類のアルキン部位の還元を経るアレニルリチウム種の新規発生法を報告した^{2b)}。今回我々は、強い還元条件で損なわれない脱離基として炭酸エステルに着目した。トリメトキシボラン共存下、炭酸ビニル **1** に対し金属ナトリウム分散体を作用させると、アルケンの還元的ジボリル化の後、炭酸エステル部位と一方のボロン酸エステル部位の脱離が進行し、最後にピナコールを加えることでビニルボロン酸エステル **2** を得た。



1) F. Takahashi, K. Nogi, T. Sasamori, H. Yorimitsu, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 4739.

2) a) S. Ito, F. Takahashi, H. Yorimitsu, *Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 1440. b) S. Koyama, F. Takahashi, H. Saito, H. Yorimitsu, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 8590.