

モノホスフィンパラジウム(0)錯体を触媒としたボリル化共役ジエンの1,4選択的ヒドロシリル化：*gem*-ボリルシリル化アリル化合物の合成

(東農工大院工) ○田中 拓也・小峰 伸之・平野 雅文

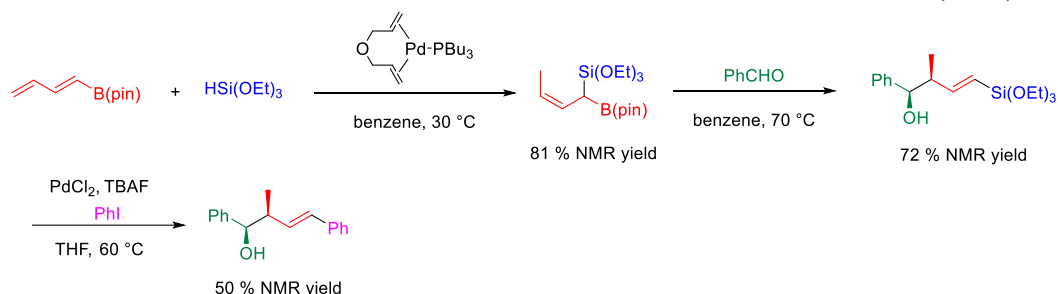
1,4-Selective Hydrosilylation of Borylated-Conjugated Diene Catalyzed by Mono(phosphine)palladium(0) Complex: Synthesis and Applications of *gem*-Borylsilylated Allylic Compounds (*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*) ○Takuya Tanaka, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano

Compounds with boryl and silyl groups in the same molecule are expected to be useful synthetic building blocks by taking advantage of the difference in reactivity of these substituents.¹⁾ In this presentation, synthesis of *gem*-borylsilylated allylic compounds by hydrosilylation of borylated-conjugated diene catalyzed by a mono(phosphine)palladium(0) complex,²⁾ and their application are reported. The hydrosilylation of (*E*)-1,3-butadienylboronic acid pinacolato ester with triethoxysilane catalyzed by $[\text{Pd}(\eta^2, \eta^2\text{-diallyl ether})(\text{PBU}_3)]$ (7.5 mol%) provides corresponding *gem*-borylsilylated allylic compound in 81% yield. Successive allylboration and subsequent Hiyama coupling of the *gem*-borylsilylated allylic compound produce homocinnamyl alcohol derivative with high diastereoselectivity.

Keywords : Hydrosilylation; Allylboration; Hiyama Coupling

同一分子内にシリル基とボリル基を有する化合物はこれらの置換基の反応性の違いを利用することで、有用なビルディングブロックとなりうることが期待される。しかし、*gem*-ボリルシリル化アリル化合物の合成法は限られている¹⁾。本研究ではモノホスフィンパラジウム(0)錯体を触媒として、ボリル化共役ジエンのヒドロシリル化による *gem*-ボリルシリル化アリル化合物の合成と²⁾、その反応性について報告する。

$[\text{Pd}(\eta^2, \eta^2\text{-diallyl ether})(\text{PBU}_3)]$ (7.5 mol%)の存在下でブタジエニルボロン酸ピナコラトエステルとトリエトキシシランとの1,4選択的ヒドロシリル化により、*gem*-ボリルシリル化アリル化合物を位置および立体選択的に合成した(81%)。この生成物はベンズアルデヒドとのジアステレオ選択的なアリルボレーション(72%)の後に、ヨードベンゼンとの檜山カップリングにより、ホモシンナミルアルコールを与えた(50%)。



- 1) M. Shimizu, H. Kitagawa, T. Kurahashi, T. Hiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 4283.
- 2) N. Komine, T. Mitsui, S. Kikuchi, M. Hirano, *Organometallics*, **2020**, 39, 4510.