

七員環構造を有するテトラアルコキシジシランを用いた臭化アリのシリル化反応

(京大院理) ○一入 賢之朗・齊藤 颯・下川 淳・依光 英樹

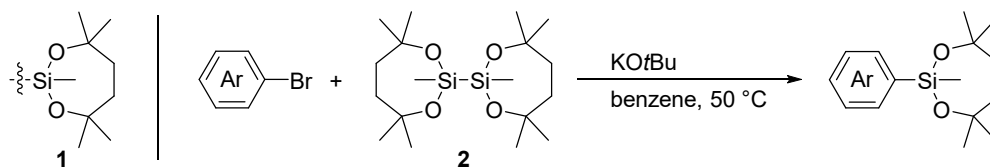
Silylation of Aryl Bromides with Tetraalkoxydisilane Bearing 7-Membered Skeletons
(Graduate School of Science, Kyoto University) ○Kenshiro Hitoshio, Hayate Saito, Jun Shimokawa, Hideki Yorimitsu

Organosilicon compounds are important as synthetic intermediates in organic synthesis due to their diverse reactivity. In particular, silyl groups bearing heteroatoms such as oxygen and fluorine atoms show good reactivity¹⁾ while these silyl groups generally decompose on contact with water or silica gel. Accordingly, newly designed silyl groups that retain both reactivity and stability are desired. We recently reported a 7-membered dialkoxysilyl group **1** which was confirmed stable under harsh conditions and reactive in the presence of appropriate activators.²⁾ While seeking for new methods for introduction of silyl group **1**, we discovered a silylation reaction of aryl bromides that proceeds in the presence of tetraalkoxydisilane **2** and KOtBu without using a transition metal catalyst. Details of optimization and substrate scope will be discussed.

Keywords : Silylation; Alkoxysilane; Disilane; Aryl Halides

有機ケイ素化合物は多様な反応性を有することから、有機合成における合成中間体として重要である。特に酸素原子やフッ素原子などのヘテロ原子が置換したシリル基は、ケイ素原子が高いルイス酸性を示すため、優れた反応性を有する¹⁾。しかし、通常これらのシリル基は水やシリカゲルに対して不安定であるため、反応性と安定性を兼ね備えた新たなシリル基が求められている。

こうした背景のもと、当研究室では7員環構造を有するジアルコキシシリル基 **1** を開発し、高い安定性と十分な反応性が両立し得ることを示した²⁾。シリル基 **1** の新規導入方法の開発に取り組んだ結果、我々はシリル基 **1** を二つ有するジシラン **2** と塩基を組み合わせることで、遷移金属触媒を用いずに臭化アリのシリル化反応が進行することを見いだした。本講演では反応条件の検討や基質適用範囲の詳細について報告する。



1) (a) Y. Hatanaka, T. Hiyama, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 918; (b) K. Tamao, N. Ishida, T. Tanaka, M. Kumada, *Organometallics* **1983**, 2, 1694; (c) I. Fleming, R. Henning, H. Plaut, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 29.

2) H. Saito, J. Shimokawa, H. Yorimitsu, *Chem. Sci.* **2021**, 12, 9546.