

(アミノシリル)ボランを用いる 1,3-ジエンの炭素骨格再構築を伴った含ケイ素環形成

(京都工芸繊維大学) ○稲垣 実希・鳥越 尊・大村 智通

Silicon-Containing Ring Formation through Carbon Skeletal Reorganization of 1,3-Dienes Using an (Aminosilyl)boronic Ester (Kyoto Institute of Technology) ○Miki Inagaki, Takeru Torigoe, Toshimichi Ohmura

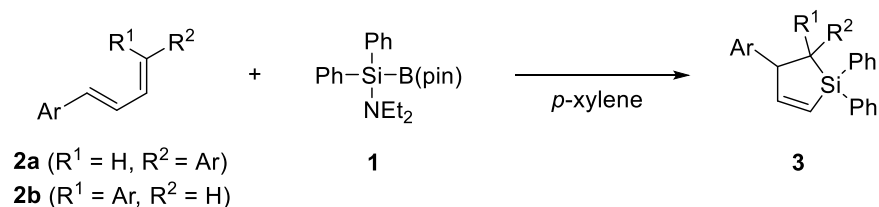
It is known that the reaction of (aminosilyl)boronic ester **1** with (*E,E*)-1,4-diphenyl-1,3-butadiene proceeds through skeletal reorganization of the 1,3-diene to afford 4,5-diphenyl-2,3-dihydrosilole. Herein, we applied this reaction to 1,3-dienes bearing various aryl groups at the 1- and 4-positions to establish a general synthetic route to 4,5-diaryl-2,3-dihydrosiloles.

The reactions of **1** with (*E,E*)-1,4-diaryl-1,3-butadienes **2a** (Ar = 4-FC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-MeC₆H₄) proceeded efficiently in heated *p*-xylene to afford 4,5-diaryl-2,3-dihydrosiloles **3** in good yields. The (*E,Z*)-1,4-diaryl-1,3-butadiene **2b** (Ar = Ph) also participated in the reaction with **1** to give **3**. This reaction seems to proceed via the silacyclop propane as an intermediate, which is formed by silylene transfer from **1** to **2**.

Keywords : Skeletal Reorganization; Silylene; Silylboronic Ester; Silicon-Containing Cyclic Compound; 1,3-Diene

ジフェニルシリレンの合成等価体である(アミノシリル)ボラン **1** と(*E,E*)-1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエンの反応が、ジエンの炭素骨格再構築を伴って進行し、4,5-ジフェニル-2,3-ジヒドロシロールを与えることが明らかにされている¹⁾。今回、本反応の一般性を明らかにし多様な 2,3-ジヒドロシロールの合成に応用するために、様々なアリール基の置換した 1,3-ジエンを用いて検討を行った。

1 と(*E,E*)-1,4-ジアリール-1,3-ブタジエン **2a** (Ar = 4-FC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-MeC₆H₄)を *p*-キシレン中で加熱したところ、1,3-ジエンの炭素骨格再構築を伴う含ケイ素環形成反応が進行し、4,5-ジアリール-2,3-ジヒドロシロール **3** が良好な収率で生成した。また、(*E,Z*)-1,4-ジアリール-1,3-ブタジエン **2b** (Ar = Ph)でも同様の反応が進行することがわかった。この反応は、**1** から **2** へのシリレン移動によるシラシクロプロパンの形成を経て進行していると考えられる。



1) I. Sasaki, A. Maebashi, J. Li, T. Ohmura, M. Suginome, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202101573.