

## 銅(I)およびパラジウム(II)触媒を用いた *gem*-二置換アレン類のカルボホウ素化反応の開発

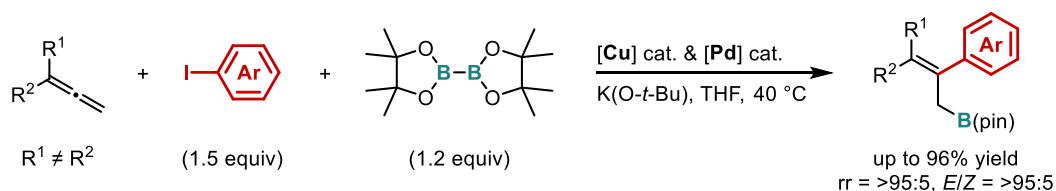
(北大院工<sup>1</sup>・WPI-ICReDD<sup>2</sup>) ○小澤 友<sup>1</sup>・伊藤 肇<sup>1,2</sup>

Copper(I)- and Palladium(II)-Catalyzed Carboboration of *gem*-Disubstituted Allenes  
(<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Hokkaido University, <sup>2</sup>WPI-ICReDD, Hokkaido University)  
○Yu Ozawa,<sup>1</sup> Hajime Ito<sup>1,2</sup>

Allylic boronates are versatile building blocks for synthesis of complex molecules in organic and pharmaceutical research. Recently, our group developed a regio- and stereoselective alkylboration reaction of *gem*-disubstituted allenes using a copper(I)/diboron catalytic system.<sup>1</sup> The alkylation of the alkenyl copper(I) intermediates with alkyl electrophiles furnished the multisubstituted allylic boronates bearing tetrasubstituted alkene moiety. Thus, we anticipated that the use of the other electrophiles, instead of the alkyl electrophiles, can expand the product structure versatility. Here, we describe the development of a copper(I)/palladium(II)-catalyzed arylboration reaction of *gem*-disubstituted allenes.<sup>2</sup> The transmetalation between the alkenyl copper(I) intermediates and aryl palladium(II) species, and the following reductive elimination gave the corresponding multisubstituted allylic boronates in high yield with high regio- and stereoselectivity (up to 96%, *rr* = >95:5, *E/Z* = >95:5).

**Keywords :** Copper(I) catalyst, Palladium(II) catalyst, Diboron reagent, Allylic boronates, Carboboration reaction

多置換アリルホウ素化合物は立体的に混雑した複雑な有機分子の合成に有用な合成中間体である。最近、当研究室では、銅(I)/ジボロン触媒系とアルキル求電子剤を用いた *gem*-二置換アレン類のアルキルホウ素化反応を開発し、四置換アルケン構造を有するアリルホウ素化合物の合成を達成した<sup>1</sup>。この反応では、アルケニル銅(I)中間体のアルキル化によって四置換アルケン構造が構築される。そこで、このアルケニル銅(I)中間体に別の求電子剤を作用させることができれば、前報とは異なる構造の多置換アリルホウ素化合物が得られると考えた。本研究では、パラジウム(II)触媒存在下でアリール求電子剤を用いることでアルケニル銅(I)中間体のアリール化が可能であることを見出した<sup>2</sup>。これによって、スチレン骨格を有する多置換アリルホウ素化合物が高収率かつ高位置・立体選択的に得られた (up to 96%, *rr* = >95:5, *E/Z* = >95:5)。



- Ozawa, Y.; Endo, K.; Ito, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 13865.
- Copper(I)- and palladium(II)-catalyzed arylboration reactions of multiple bonds were pioneered by the Nakao and Semba group. a) Semba, K.; Nakao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7567. b) Semba, K.; Nakao, Y. *Tetrahedron*, **2019**, *75*, 709.