

ホモアレニルボロン酸エステルを経由した 1,3-ジエンの新規合成法開発

(東農工大院工) ○坂本 良太・小田木 陽・長澤 和夫

Development of a new synthetic method for 1,3-dienes via homoallenylboronic esters

(Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology)

○Ryota Sakamoto, Minami Odagi, Kazuo Nagasawa

Homoallenylboronic esters are useful synthetic intermediates. For example, they react with electrophiles to give a variety of diene derivatives. In this study, we have developed a new method for the synthesis of homoallenylboronic ester **3** by the homologation of allenylboronic ester **2**. Besides, the homoallenylboronic ester **3** was further investigated to convert into 1,3-dienes by protodeboronation. In this reaction, *Z*-1,3-diene **4a** was selectively obtained by treatment with TBAF·3H₂O (89%, *E/Z* = 2:98). On the other hand, *E*-1,3-diene **4b** was mainly generated by reacting with phenol in the presence of B(C₆F₅)₃ as a catalyst (60%, *E/Z* = 86:14).

Keywords : Boron ate complex; Homoallenylboronic ester; Protodeboronation; 1,3-diene

【目的】 ホモアレニルボロン酸エステルは、求電子剤と反応することで種々のジエン誘導体を与える有用な合成素子である。本研究ではアレニルボロン酸エステルの一炭素増炭反応によるホモアレニルボロン酸エステルの新規合成を検討した。さらに得られたホモアレニルボロン酸エステルに対するプロト脱ホウ素化反応による 1,3-ジエン合成について検討を行った。

【実験・結果】 ベンゾエート **1** に対し、Et₂O 中、-78 °C で *s*BuLi を作用させリチオ化ベンゾエートを調整した後、アレニルボロン酸エステル **2** を作用させることでホウ素アート錯体 **A** を形成し、ついで昇温することで 1,2-転移が進行し、目的とするホモアレニルボロン酸エステル **3** が収率 65% で得られることを見出した。次に、ホモアレニルボロン酸エステル **3** に対するプロト脱ホウ素化反応による 1,3-ジエン **4** の合成について検討を行った。その結果、**3** に対し、toluene 中、45 °C で TBAF·3H₂O を作用させることで、*Z*-**4a** が主生成物として得られることを見出した (89%, *E/Z* = 2:98)。一方、**3** に対し触媒量のルイス酸 B(C₆F₅)₃ 存在下、プロトン源として PhOH を用いプロト脱ホウ素化反応を行ったところ立体選択性が逆転し、*E*-**4b** が主生成物として得られることがわかった (60%, *E/Z* = 86:14)。本反応の基質適応範囲についても報告する。

