

シリルボロン酸エステルを還元剤とするアルデヒドとアリール求電子剤の還元的クロスカップリング反応

(金沢大院医薬保) ○渡邊 航・竹田 光孝・長尾 一哲・大宮 寛久

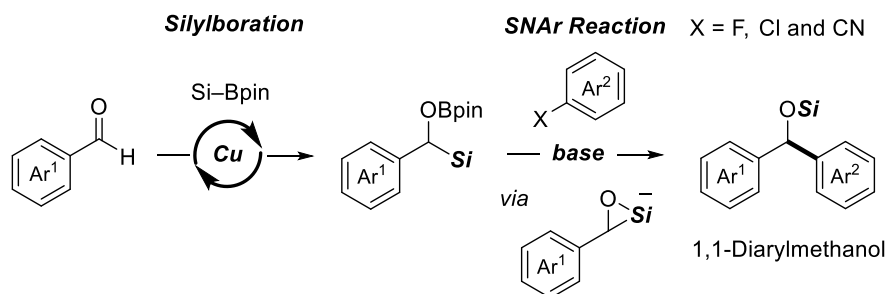
Reductive Cross-Coupling between Aldehydes and Aryl Electrophiles using Silylboronate as Reductant (¹*Grad. Sch. Med. Sci., Kanazawa Univ.*) ○Koh Watanabe,¹ Mitsutaka Takeda,¹ Kazunori Nagao,¹ Hirohisa Ohmiya¹

Diarylmethanols are core scaffolds found in pharmaceutical drugs and bioactive compounds. The synthesis of diarylmethanols has mainly relied on 1,2-addition of organometallic reagents to arylaldehydes. The requirement for presynthesis of the organometallic reagents and low functional group compatibility originating from the high basic conditions are unavoidable problems with this protocol. Recently, our group contributed to the development of reductive umpolung transformations of aldehydes using a copper catalyst and a silylboronate as a reductant. Herein, we report a reductive cross-coupling between arylaldehydes and aryl electrophiles using a copper catalyst and a silylboronate as a reductant. The reaction consists of two sequences, a copper-catalyzed silylboration of arylaldehydes affording *O*-borylated α -silyl alcohols, and a S_NAr reaction with aryl electrophiles in the presence of a base.

Keywords : *Silylboronate; Aldehyde; Reductive Umpolung*

ジアリールメタノール骨格は医薬品や生理活性物質に多く含まれる構造である。一般的なジアリールメタノールの合成法として、アリール金属試薬を用いたアリールアルデヒドへの 1,2-付加反応が知られている。しかし、「有機金属試薬の事前調製の必要性」や「強塩基性条件に基づく低い官能基許容性」が問題点として挙げられる。

今回我々は、銅錯体触媒とシリルボロン酸エステル還元剤を用いたアルデヒドとアリール求電子剤の還元的クロスカップリング反応により、ジアリールメタノールの合成を実現した。本反応では、銅錯体触媒によるアルデヒドへのシリルボランの付加により *O*-ボリル- α -シリルアルコールが形成する。*O*-ボリル- α -シリルアルコール中間体は、化学量論量の塩基と反応し、三員環シリカートに導かれ、様々な脱離基を有するアリール求電子剤と芳香族求核置換反応を起こす。



- 1) Mitsui, A.; Nagao, K.; Ohmiya, H. *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 7094–7098.