

金属カルシウムを用いた α -シリルスチレン類の β 位ホウ素化反応

(長岡技科大院工) ○森居 拓・張 田原・前川 博史

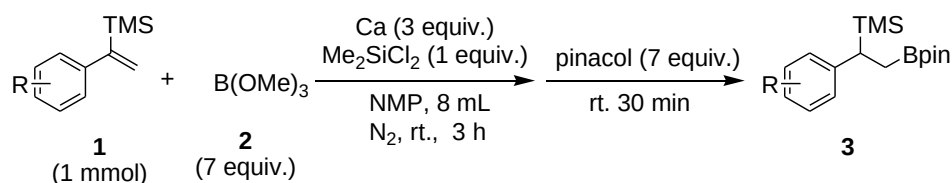
Ca-Promoted Reductive β -Borylation of α -Silylstyrenes (*Nagaoka University of Technology*) ○Taku MORII, Tianyuan ZHANG, Hirofumi MAEKAWA

In the presence of dichlorodimethylsilane and trimethyl borate, calcium-promoted reduction of α -silylstyrenes in *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP), followed by the addition of pinacol gave borylation products at the β -position of α -silylstyrene.

Keywords : Calcium; Reductive Borylation Reaction; Trimethyl Borate; α -Silylstyrene

本研究室では、スチレンの α 位にトリフルオロメタンスルホニルオキシ基 (OTf) を有する化合物を金属マグネシウム還元すると、トリフレート (OTf) に替えてトリメチルシリル基を導入した化合物が得られ¹⁾、得られた α -シリルスチレンを還元力の強い金属カルシウムを用いてさらに還元シリル化反応を行うと、 α -シリルスチレンの β 位にトリメチルシリル基が導入されたジシリル化合物が得られること²⁾を報告した。本研究では、 α -シリルスチレン**1** を原料とし、ジクロロジメチルシラン存在下のNMP 溶媒中で、金属カルシウムを用いた還元ホウ素化反応を行った後、ピナコールを添加することで、 α -シリルスチレンの β 位にボロン酸ピナコールエステルが結合したホウ素化合物**3**が得られることを見出した。溶媒をDMFやDMIに変えて反応を行ったところ収率が低下し、反応時間を伸ばすと二量体が増加することがわかった。反応温度についても検討した結果、常温で最もよい収率で生成物が得られた。また、芳香環上に置換基を有する基質を用いて反応を行った結果、同様に反応が進行し、対応するホウ素化合物が得られた (Table)。

Table. Ca-promoted Borylation of α -silylstyrenes **1**



Entry	R	3	Yield (%)
1	H	3a	36
2	4-Me	3b	42
3	4-F	3c	28

1) 田原正太, 前川博史, 日本化学会第 97 春季年会講演予稿集, 2F5-13(2017)

2) 根岸拓人, 張田原, 前川博史, 日本化学会第 101 春季年会講演予稿集, A21-3vn-09(2021)