

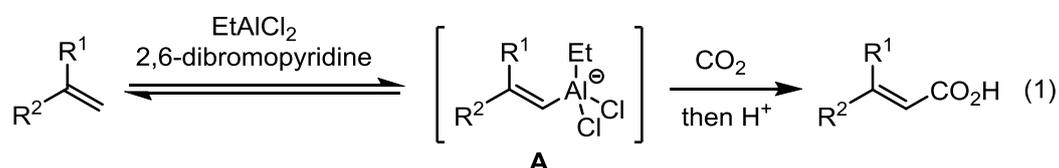


ホウ素 Lewis 酸とピリジン類を用いるアルケンのボリル化 Borylation of alkenes with a boron-based Lewis acid in the presence of pyridines

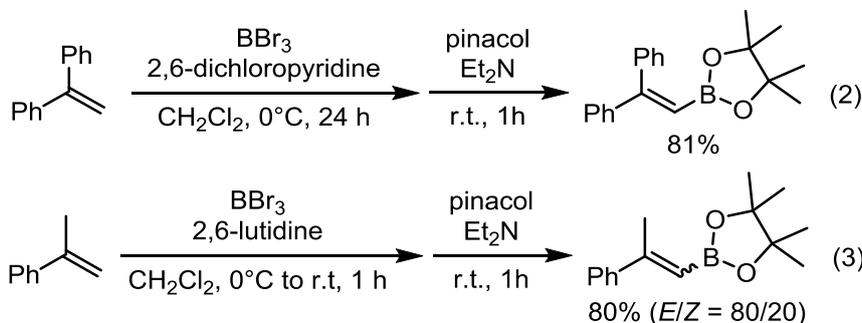
田中信也, 齋藤裕樹, 服部徹太郎 (東北大院工)

アルケニルホウ素化合物は、有機合成化学において最も重要な化合物の一つである。古典的には、アルケンのヒドロホウ素化によって合成されるが、近年、遷移金属錯体触媒を用いてアルケンからアルケニルボラン類を合成する手法が盛んに研究されている。一方、ホウ素の Lewis 酸性を利用した求電子的なボリル化は、ヘテロ芳香族化合物では報告されているが¹⁾、単純なアルケンからアルケニルボラン類を合成した例は知られていない。

我々は最近、EtAlCl₂と2,6-ジブロモピリジンのようなかさ高い弱塩基を組み合わせると、二酸化炭素圧下に、アルケンのカルボキシル化が進行することを見出した^{2,3)}。この反応は、EtAlCl₂がアルケンに求電子付加して生じたアルミニウムアート錯体 **A** が炭酸化されることで進行する(式 1)。本研究では、この知見をホウ素 Lewis 酸に展開し、アルケンのボリル化を開発した。



1,1-ジフェニルエチレンを2,6-ジクロロピリジン存在下、BBr₃によりボリル化し、ピナコールによりエステル化したところ、81%で対応するアルケニルボロン酸エステルが得られた(式 2)。一方、 α -メチルスチレンを同様に処理しても目的物は得られなかったが、塩基として2,6-ルチジンを用いると、80%で目的物が得られた(式 3)。後者の条件は幅広い末端アルケンのボリル化に適用できた。



<参考文献>

- 1) Bagutski, V.; Del Grosso, A.; Carrillo, J. A.; Cade, I. A.; Helm, M. D.; Lawson, J. R.; Singleton, P. J.; Solomon, S. A; Marcelli, T.; Ingleson, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 474.
- 2) Tanaka, S.; Watanabe, K.; Tanaka, Y.; Hattori, T. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2576.
- 3) Tanaka, S.; Chiba, M.; Saito, Y.; Yamamoto, T.; Hattori, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, *90*, 419.

発表者紹介

氏名 田中信也 (たなかしんや)
 所属 東北大学大学院工学研究科 バイオ工学専攻
 生体分子化学講座 応用有機合成化学分野
 職 助教
 研究室 服部研究室

