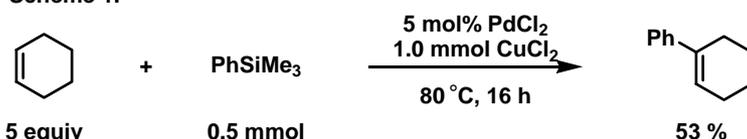


# パラジウム触媒による有機ケイ素試薬とアルケン類のカップリング反応

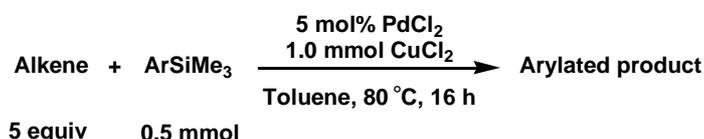
中村俊介, 川井洋, 大井秀一, 井上祥雄 (東北大院工)

【緒言】パラジウム触媒を用いた代表的なアルケンのアリール化反応としては、溝呂木 - Heck 反応が有名であり、合成上非常に重要な触媒反応である。しかし、その反応形式のため、環状のアルケンからはビニルアレーン型のカップリング体は生成しない。本研究では、塩化パラジウムを触媒とし、酸化剤として塩化銅(II)を用いることにより、有機ケイ素試薬と環状アルケンの反応からビニルアレーン型のカップリング体が見出された(Scheme 1)。

Scheme 1.



【結果】ArSiMe<sub>3</sub>を0.5 mmol、アルケン類を5等量、パラジウム触媒を5 mol%、塩化銅1 mmol存在下で、トルエン溶媒中80 °Cで16時間反応を行った。



まず、アルケン類の検討を行った。

その結果、環状アルケンからビニルアレーン型のカップリング体を得ることができた。シクロヘキセンからは収率87%で、目的の生成物を得た(Table 1, entry 1)。シクロペンテン、シクロヘプテンなど、立体的にひずみや嵩高い環状アルケンでは収率が減少した(entries 2 and 3)。cis-スチルベンからは、良好な収率で生成物を得ることができた(entry 4)。α,β-不飽和エステルであるクロトン酸メチルは、良好な収率で目的の生成物を与えた(entry 5)。

次に、アルケン類にシクロヘキセンを用いてアリールシランの検討を行った。

p-位にメチル基を有するアリールシランでは、収率78%で目的の生成物を得たが、o-位にメチル基を有するアリールシランではほとんど反応は進行しなかった(Table 2, entries 1 and 2)。強力な電子供与性基であるメトキシ基を有するアリールシランでは、アリールシランが分解してしまい、アニソールが生成した(entry 3)。電子求引性の置換基である、トリフルオロメチル基を有するアリールシランでは、反応温度を上げることにより中程度の収率で生成物を得ることができた(entry 4)。臭素が置換したアリールシランでは、溝呂木-Heck反応は起こらず、トリメチルシリル基で反応が進行した(entry 5)。

Table 1.

entry	alken	product	yield
1			87
2			26
3			50
4			80
5			88

Table 2.

entry	ArSiMe <sub>3</sub>	product	yield
1			78
2			trace
3			trace
4 <sup>a</sup>			67
5			76

<sup>a</sup> Carried out at 150 °C.