日本化学会 第105春季年会 (2025)

β-スチリルシクロアルケンへの無触媒および触媒的シリレン移動反応による２種のジヒドロシロールの選択的合成

（京都工芸繊維大学）○稲垣 実希・鳥越 尊・大村 智通

Selective Synthesis of Two Structural Isomers of Dihydrosiloles by Non-Catalytic and Catalytic Silylene Transfer Reactions to β-Styrylcycloalkenes (*Kyoto Institute of Technology*)
○Miki Inagaki, Takeru Torigoe, Toshimichi Ohmura

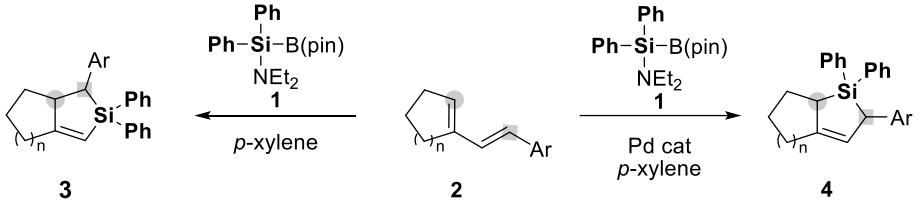
It is known that the reaction of (aminosilyl)boronic ester **1** with (*E*,*E*)-1,4-diphenyl-1,3-butadiene proceeds through carbon skeletal reorganization of the butadiene moiety to afford 2,3-diphenyl-2,3-dihydrosilole. It is also reported that in the palladium-catalyzed silylene transfer from **1**, disubstituted 1,3-butadienes undergo [4+1] cycloaddition to afford 2,5-dihydrosiloles. Herein, we describe scope extention of these non-catalytic and catalytic reactions to trisubstituted 1,3-dienes.

The reactions of **1** with β-styrylcycloalkenes **2** proceeded efficiently in heated *p*-xylene to afford 2,3-dihydrosiloles **3** in good yields. In contrast 2,5-dihydrosiloles **4** were formed in the reaction with a palladium catalyst.

Keywords : Silylene; Silylboronic Ester; Skeletal Reorganization; Cycloaddition; Organosilicon Compound

(アミノシリル)ボランから(*E*,*E*)-1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエンへの無触媒シリレン移動反応は炭素骨格再構築を伴って進行し、2,3-ジヒドロシロールを与えることが明らかにされている [1]。しかしながら、2 種の異性体が生じうる三置換 1,3-ブタジエンの選択的変換は達成されていない。また、二置換 1,3-ブタジエンに対する触媒的シリレン移動反応では[4+1]環化付加反応が進行し、2,5-ジヒドロシロールが生成することが知られているが [2]、反応性の劣る三置換 1,3-ブタジエンへの適用は行われていなかった。今回、三置換 1,3-ブタジエンとしてβ-スチリルシクロアルケン **2** に着目し、(アミノシリル)ボラン **1** からの無触媒および触媒的シリレン移動反応を検討した。その結果、2 種のジヒドロシロールの効率的作り分けを達成したので報告する。

1 と **2** を *p*-キシレン中で加熱したところ、**2** の炭素骨格再構築を伴う含ケイ素環形成反応が進行し、2,3-ジヒドロシロール **3** が選択的に生成した。一方、パラジウム触媒条件下 **1** と **2** を *p*-キシレン中で加熱したところ、[4+1]環化付加反応が進行し、2,5-ジヒドロシロール **4** が良好な収率で得られた。



3　　2　　4

1) I. Sasaki, A. Maebashi, J. Li, T. Ohmura, M. Suginome, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202101573.
2) T. Ohmura, K. Masuda, I. Takase, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16624.

© The Chemical Society of Japan