



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	遷移金属触媒を用いる（アルコキシ）ジボロンの付加・カップリング反応を利用する有機ホウ素化合物の合成
Author(s)	ISHIYAMA, Tatsuo; MIYAURA, Norio
Citation	有機合成化学協会誌, 57(6), 503-511 https://doi.org/10.5059/yukigoseikyokaishi.57.503
Issue Date	1999-11-16
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/56372
Type	journal article
File Information	(18) B-B Yugo -01 (Rev).pdf



遷移金属触媒を用いる(アルコキシ)ジボロンの付加・カップリ
ング反応を利用する有機ホウ素化合物の合成

Synthesis of Organoboron Compounds *via* the Transition
Metal-Catalyzed Addition and Coupling Reaction of
(Alkoxo)diborons

石山 竜生 Tatsuo ISHIYAMA

宮浦 憲夫 Norio MIYAURA

北海道大学大学院工学研究科分子化学専攻

Division of Molecular Chemistry, Graduate School of
Engineering, Hokkaido University

〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目

Sapporo 060-8628, Japan

The transition metal-catalyzed addition and the cross-coupling reaction of the metal-metal compounds have attracted considerable attention as a direct route to prepare various organometallic compounds. Although the corresponding reactions of boron compounds had not yet been well developed, we recently reported the first platinum(0)-catalyzed addition reaction of bis(pinacolato)diboron (**1d**) to both terminal and internal alkynes to give *cis*-bis(boryl)alkenes. The addition of **1d** to 1,3-dienes and alkenes with platinum(0) complexes afforded a new access to the *cis*-1,4-bis(boryl)butene and bis(boryl)alkane derivatives. The palladium(0)-catalyzed cross-coupling reactions of **1d** with aryl halides or triflates, and allyl chlorides or acetates gave the corresponding aryl- and allylboronates in high yields, which provides the first one-step procedure for organoboronic esters from organic electrophiles. Since (alkoxo)diborons are thermally stable and easily handled in air, the reagent can be useful as a boron nucleophile for the cross-coupling reaction with organic halides. The mechanisms and the synthetic applications of those reactions are discussed.

Key words: Diboron, Unsaturated hydrocarbons, Organic electrophiles, Diboration, Addition, Cross-coupling, Platinum catalyst, Palladium catalyst, Organoboranes

1. はじめに

Brown 教授によるヒドロホウ素化反応の発見を契機に急速な発展を遂げた有機ホウ素化学は、様々な分野で有機合成や機能性分子・材料開発に利用されている。特に、酸化分解によるアルコールへの変換¹⁾、カルボニル化合物のアリルホウ素化²⁾、有機ハロゲン化物とのクロスカップリング反応³⁾は、生理活性物質や機能性材料などの合成に利用されている。また、ホウ素は空の p 軌道を有することから、不斉合成触媒などルイス酸としての機能も注目される⁴⁾。その他、ホスト・ゲストの化学ではボロン酸基を有するものが糖類のレセプターとして⁵⁾、医化学ではホウ素 10 を含むものがガン中性子捕捉療法⁶⁾のホウ素キャリアーとして⁶⁾、また高分子化学では主鎖にホウ素を含むポリマーが反応性高分子として合成されている⁷⁾。

有機ホウ素化合物の合成法は多数報告されている。しかし、ホウ素基を有機分子に直接導入する方法は意外に少なく、利用できるホウ素源もまた限られている。代表的な合成法は、ホウ水素化物を用いる不飽和炭化水素のヒドロホウ素化とホウ酸エステルまたはハロボランと他の有機金属試薬のトランスメタル化反応である^{1,8)}。必要とされる有機ホウ素化合物が年々複雑化していることを考えると、新たなホウ素源の探索とその利用法の開発が必要であろう。

ジボロン(**1**)は、二つのホウ素基がホウ素-ホウ素で結合した化合物である。本稿では、ジボロンをホウ素源として利用する新規な有機ホウ素化合物の合成法について、我々の知見を基に現況を述べる。

(挿入: 化合物 **1**)

2. ジボロンの合成法と安定性

ジボロンとしては、ハロゲン、アミノ、アルコキシ誘導体が報告されている。ジボロンテトラクロリド(**1a**)は、放電管中に三塩化ホウ素を導入することで合成できるが、安定性に乏しく、空气中で発火するばかりでなく不活性ガス下室温で分解することから合成試薬として利用し難い(式 1)⁹⁾。これに対し、アルコキシおよびアミノ誘導体は、大量合成が可能であり安定性にも優れている。テトラキス(ジメチルアミド)ジボロン(**1b**)は、金属ナトリウムによるハロボランの還元的二量化で合成できる(式 2)¹⁰⁾。その他のアミノ誘導体は、**1b** に他のアミンを反応させると得られる(式 3)¹⁰⁾。また、テトラキス(メタノラート)ジボロン(**1c**)¹¹⁾、ビス(ピナコラート)ジボロン(**1d**)¹²⁾、ビス(カテコラート)ジボロン(**1e**)¹³⁾などのアルコキシ誘導体は、**1b** とアルコールの反応により合成できる(式 4)。**1d** および **1e** はすでに市販されており、空气中で安定に取り扱うことができる。なお、

本研究ではその扱い易さから **1d** を主に用いた。

(挿入: 式 1～4、化合物 **1c**～**1e**)

3. 不飽和炭化水素の触媒的ジホウ素化

ジボロンの不飽和炭化水素への付加は、有機分子に対して二つのホウ素基を同時に導入するための手法として魅力的である¹⁴⁾。1950 年代に **1a** が無触媒下アルケン、アルキンに付加することが初めて報告されたが、この反応が有機ホウ素化合物の一般的な合成法として注目されることはなかった。前述したように、**1a** の合成法と安定性に問題があるためである。合成および取り扱いの容易さを考えると、アミノ(**1b**)あるいはアルコキシ誘導体(**1c-e**)が望ましいが、これらのホウ素-ホウ素結合は安定であり、炭素-炭素不飽和結合に付加反応を行わない。窒素あるいは酸素の電子供与性が、反応

の牽引力となるホウ素のルイス酸性を低下させるためである。従って、これらを利用するにはホウ素-ホウ素結合の活性化が必要となる。筆者らは、ゼロ価白金錯体が(アルコキシ)ジボロンの付加反応を触媒することを見い出し、種々のアルケン、アルキンへの付加反応について調査した。関連するジシリル化¹⁵⁾およびジスタニル化¹⁶⁾をもとに提出した触媒サイクルは、**図 1** のジボロンの酸化付加、不飽和炭化水素の挿入、還元脱離によるジホウ素化体の生成と低原子価金属錯体の再生を経て進行するものである。反応の鍵段階、すなわちホウ素-ホウ素結合の活性化は最初の酸化付加段階である。

(挿入:**図 1**)

3.1. アルキンのジホウ素化¹⁷⁾

まず、ピナコラート誘導体 **1d** と 1-オクチンの反応により条件検討を行った(**表 1**)。触媒としてはゼロ価白金錯体が有効であり、Pt(PPh₃)₄ 存在下 DMF 中 80℃で 24 時間反応させる

と、目的物であるジホウ素化体がほぼ定量的に得られた。二価白金錯体、ジシリル化やジスタニル化に有効なゼロ価パラジウム錯体^{15,16)}、ヒドロホウ素化に有効なロジウム錯体¹⁸⁾は、ほとんど活性を示さない。溶媒の影響は少なく、DMF、トルエン、ヘキサンが利用できる。ジボロンとしては、メキシ誘導体 **1c**、カテコラート誘導体 **1e**¹⁹⁾も利用できるが、アミノ誘導体 **1b** はさらに高温においてもほとんど付加体を与えない。

(挿入:表 1)

代表的なアルキンの反応結果を**表 2**に示した。末端アルキンの他、内部アルキンの利用も可能である。反応は立体選択的に進行し、シス付加体のみを与える。官能基選択性にも優れており、エポキシ、シアノ、カルボニル基などを有するものにおいても、反応はアルキン部分で選択的に進行する。ピナコラート誘導体は、空气中で安定であることから単離は容易であり、また熱安定性も高いことから GC 分析も可能であ

る。

(挿入:表 2)

二価白金錯体が不活性であること、シス付加で進行することより、反応は当初提出した図 1 の触媒サイクルで進行すると予想されたが、その妥当性をさらに明らかにするため白金錯体の等量反応を試みた。まず最初に、触媒である $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ を **1d** と反応させたところ、鍵中間体であるビス(ポリル)白金錯体(**2a**)が 82%の収率で得られた(式 5)。次に、**2a** と 1-オクチンを反応させたところ、対応するジホウ素化体が収率 87%で得られ、反応はジボロンの酸化付加を経由して進行することが明らかとなった(式 6)。挿入段階の確認は **3** の還元脱離が速いため困難であったが、触媒サイクルの妥当性は理論計算からも裏付けられている²⁰⁾。また、付加の律速段階は **2a** からのホスフィンの解離とアルキンの配位である¹⁹⁾。

(挿入:式 5、6)

次に、得られたジホウ素化体の利用を試みた。末端アルキンへの付加体は、二つのボリル基の電子的、立体的な環境が異なるため、段階的反応が可能になる。1-ヘキシンへの付加体をクロスカップリングに利用した例を**表 3**に示す²¹⁾。この反応では、適当な塩基を用いることで末端ホウ素基での選択的な反応に成功した。得られたビニルボランは、さらに他のハロゲン化物とカップリングさせることにより、三置換アルケンへ誘導できる(式 7)。本法が、乳ガンの治療薬であるタモキシフェンおよびその類縁体の合成に利用された例を式 8 に示した²²⁾。

(挿入:**表 3**、式 7、8)

3.2. アルケンのジホウ素化²³⁾

アルケンの反応としては、当時ロジウムあるいは金触媒を用いた例がすでに報告されていたが、副反応あるいは触媒

活性の低さのために実用性に乏しかった²⁴⁾。筆者らは白金触媒を試みたが、アルキンの反応に有効であった $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ は全く触媒活性を示さず。おそらく、挿入に必要なアルケンの **2** への配位が、 PPh_3 により阻害されるためである。これに対して、ホスフィン配位子をもたない $\text{Pt}(\text{dba})_2$ がアルケンのジホウ素化反応を触媒することを見出した(**表 4**)。 β -脱離に由来する副生成物を一部伴うが、末端アルケンに対する付加は 50°C で速やかに進行する。環状アルケンとの反応は環歪みのあるものに限られ、シクロヘキセン等への付加体は得られない。また、付加はアルキンの場合と同様にシス型で進行する。なお、 $\text{Pt}(\text{cod})_2$ 触媒による **1e** の付加反応²⁵⁾、双イオン性ロジウム触媒による内部アルケンへの付加反応(式 9)²⁶⁾も報告されている。

(挿入:**表 4**、式 9)

3.3. 1,3-ジエンのジホウ素化²⁷⁾

1,3-ジエンとの反応は、白金触媒および基質の構造によってその様式が変化する。Pt(PPh₃)₄を用いた結果を**表 5**に示す。いずれのジエンを用いても、反応はシス型の1,4-付加体ののみを与える。s-シス型で **2** に配位したジエンの挿入によりアンチ型の π -アリル白金錯体が生成し、その後に立体障害の少ないアリル末端で還元脱離が進行するためである。同様の機構が、他のジボロンを用いた反応でも報告されている²⁸⁾。一方、Pt(dba)₂を用いた場合は、1,4-付加とは全く異なる様式で反応するばかりでなく、その様式はジエンの構造に大きく影響される。内部置換型であるイソプレンの反応は、ジエンの二量化を伴った1,8-付加で進行する(式 10)。メチル基に近いジエン末端同士(head-to-head)で二量化した *E,E* 体のみが選択的に得られた。機構の詳細は不明であるが、dbaの弱い配位力のために二つのジエンが配位、挿入してビス- π -アリル白金錯体を形成した後、二量化したと考えられる。

これに対し、末端置換型である 1,3-ペンタジエンは、 π -アリル中間体を經由することなく、例外的に 1,2-付加体のみを与えた(式 11)²³⁾。

(挿入:表 5、式 10、11)

3.4. 1,2-ジエン（アレン）のジホウ素化²⁹⁾

1,2-ジエンの反応には、 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ あるいは $\text{Pt}(\text{dba})_2$ と $\text{P}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_3$ から調製した触媒が有効であり、内部および外部二重結合への付加割合(位置選択性)は両者で大きく異なる(表 6)。反応の位置選択性はジエンの構造に大きく左右され、アルキル一置換型は内部二重結合付加体(4a)を優先的に与える。一方、1,1-二置換型およびヘテロ置換型は末端付加体(4b)を優先的に与えた。この結果は次のように説明できる。まず 2 へのジエンの挿入が、立体的および電子的な理由から末端二重結合で進行し、安定な π -アリル白金錯体を与える。その後に立体障害の少ないアリル末端で

還元脱離すると **4b** が得られる。かさ高い $P(c-C_6H_{11})_3$ 配位子は立体障害の少ない末端での付加を促進する。また、ジエンの挿入が立体的に有利な水素側から進行してアンチ型の π -アリル中間体を与えるため、反応は *Z*-**4b** を立体選択的に与える。

(挿入:表 6)

ジホウ素化体は、分子内にアリルボランおよびビニルボラン構造を有することから、これらの段階的な反応を試みた(表 7)。プロパジエンへの付加体に対してアリルホウ素化とクロスカップリングを段階的に行うことにより、ホモアリルアルコールがワンポットで合成できた。

(挿入:表 7)

3.5. α, β -不飽和ケトンのジホウ素化³⁰⁾

α, β -不飽和ケトンの反応は 1,4-付加で進行し、対応するホウ素エノラートを与える。 $Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2$ を触媒に用いた反

応が最初に報告されたが、ホスフィン配位子を使用したために 80℃程度に加熱する必要があった³¹⁾。筆者らは、ほぼ同時期に Pt(dba)₂ が α , β -不飽和ケトンのジホウ素化を室温で触媒することを見出した(表 8)。基質としては、無置換型、 α -置換型、 β -置換型、環状エノンのいずれもが利用可能であり、反応後加水分解することにより対応する β -位にボリル基を有するケトンが収率良く得られた。 α , β -不飽和アルデヒド、エステル、ニトリルに対しても同様の反応が進行する。

(挿入:表 8)

4. 有機求電子試薬の直接ホウ素化

前述したように、炭素求核剤とホウ素求電子剤の反応は、有機ホウ素化合物の簡便かつ一般的な合成法として利用されている^{1,8)}。しかし、それぞれの極性を転換したホウ素求核

剤と炭素求電子剤の組み合わせは、様々な炭素求電子剤の入手が容易であるにも関わらずほとんど報告例がない。主に、適当なホウ素求核剤の入手が困難なためである。筆者らは、パラジウム触媒によりジボロンが種々の求電子試薬とクロスカップリングすることを見出した。関連するジシラン¹⁵⁾やジスタナン¹⁶⁾の反応から予想される触媒サイクルを以下に示す(図 2)。含まれる素反応は、有機求電子試薬の酸化付加、トランスメタル化、還元脱離によるホウ素化体の生成と低原子価金属錯体の再生である。

(挿入: 図 2)

4.1. アリール求電子試薬の直接ホウ素化³²⁾

まず、ピナコラート誘導体 **1d** とブロモベンゼンの反応により条件検討を行った(表 9)。ホウ素化合物のクロスカップリングにはパラジウム触媒とともに塩基が必要である³⁾。反応条件としては、PdCl₂(dppf)/AcOK/DMSO の組み合わせが効果的

であり、80°C 2 時間の反応でフェニルボラン(**7**)を定量的に与えた。塩基の選択も重要であり、 K_3PO_4 などの強塩基を用いた場合、**7** はさらにブロモベンゼンとカップリングしてビフェニル(**8**)を生成する。 $Pd(PPh_3)_4$ も触媒として利用できるが、電子供与基を有するハロベンゼンとの反応において PPh_3 のフェニル基とのカップリング体を副生した。溶媒としては DMSO、DMF などの極性溶媒が適している。反応には **1d** の他にメトキシ誘導体 **1c** も利用できるが、アミノ誘導体 **1b** との反応は極めて遅い。

(挿入:表 9)

代表的なアリール求電子試薬との反応結果を表 10 に示す。

表 9 で最適化したハロゲン化物のカップリング条件下では、塩基によるトリフラートの加水分解と触媒の分解が問題となったため、トリフラートの反応には $PdCl_2(dppf)-dppf/AcOK$ /ジオキサン の組み合わせを用いた。求電子試薬には、電子供与

基あるいは求引基を有するもの、立体障害の大きなもの、ヘテロアリアル型のものが利用可能であり、いずれの反応も収率良くホウ素化体を与えた。特にカルボニルあるいはシアノ基などを有する場合、従来法は官能基の保護を必要とするが、本法では直接合成が可能となる。黒色皮膚ガンの中性子捕捉療法に有効なL-(4-ボロノフェニル)アラニン(L-BPA)の合成に利用された例を式 12 に示す³³⁾。

(挿入:表 10、式 12)

触媒サイクル(図 2)における最初の酸化付加は既知であることから、続くトランスメタル化と還元脱離をパラジウム錯体の等量反応で調査した。一般に、ホウ素化合物のクロスカップリング反応はトランスメタル化段階を促進するために塩基が必要であるが、その機構には四配位ホウ素錯体経由とオキソパラジウム錯体経由が知られている³⁾。そこで、本反応がいずれを経由するかについて検討を行った。まず **1d** を

AcOK と反応させたが、四配位ホウ素中間体の形成は NMR において全く確認されなかった。これに対し、ブロモベンゼンの酸化付加体 (**5a**) を AcOK で処理すると、対応するアセトキソ錯体 (**9**) が定量的に得られた (式 13)。**9** は **1d** と室温で反応してフェニルボランを 67% の収率で与えた (式 14)。以上の結果より、添加した AcOK の効果はホウ素原子に配位してジボロンを活性化するのではなく、トランスメタル化に高い反応性を有する Ar-Pd-OAc 錯体の形成にあると結論した。

(挿入: 式 13、14)

ビアリアル化合物は、生理活性物質あるいは機能性材料として注目されていることから、本反応を利用したワンポット合成を試みた (表 11)。トリフラートと **1d** のクロスカップリングによりボロン酸エステルを合成した後、別のトリフラートとカップリングさせると非対称ビアリアルが収率良く得られた。従って、異なる二種のアリアル求電子試薬の段階的カップリングによりビ

アリールが合成できたことになる。また、官能基保護の問題も大幅に緩和されることから適用範囲も広い。同様の段階的カップリングによるビアリール合成はハロゲン化物でも行うことができる³⁴⁾。また、ライブラリー構築を目的としたコンビナトリアル合成への利用も研究されている(式 15)³⁵⁾。

(挿入:表 11、式 15)

4.2. アリル求電子試薬の直接ホウ素化³⁶⁾

ハロゲン化物の反応は、 $\text{Pd}(\text{dba})_2\text{-}2\text{AsPh}_3/\text{AcOK}$ /トルエン中で進行する。一方、アリルアセテートとのカップリングは、中性条件下 $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{DMSO}$ 中で進行する。酸化付加により、式 13 で議論したアセトキシパラジウム中間体が直接生成するためである。結果を表 12 に示す。アリル化剤として、 α -置換型、 β -置換型、 γ -置換型が全て利用できるが、 γ, γ -二置換型および環状アセテートはパラジウム錯体に対する酸化付加が遅く、収率は低い。生成物はアリル化剤の位置お

よび立体化学に無関係であり、*E* 体および *Z* 体のシンナミル型またその位置異性体は、全て *E* 体のシンナミルボランのみを与えた。いずれの場合も、安定なシン型の π -アリルパラジウム錯体を形成した後、立体障害の少ないアリル末端で還元脱離するためである。

(挿入: **表 12**)

分子内アリルメタル化は環状化合物の有用な合成法であることから、末端にカルボニルを有するアリルボランの合成とその分子内アリルホウ素化を試みた(**表 13**)³⁷⁾。**表 12**の反応は DMSO 中で行ったが、アリルホウ素化にはホウ素原子に対する配位力の低いトルエン溶媒が望ましい。Pd(dba)₂ はトルエン中加熱に不安定でパラジウム黒を析出したため、配位力の弱い AsPh₃ を配位子として用いた。アリルホウ素化は立体選択的に進行し、鎖状および環状アセテートのいずれもがシスに環化したホモアリルアルコールを与えた。

(挿入:表 13)

4.3. ベンジル求電子試薬の直接ホウ素化³⁸⁾

ハロゲン化ベンジルの反応も、ハロゲン化アリルと同様 $\text{Pd}(\text{dba})_2\text{-2AsPh}_3/\text{AcOK}/\text{トルエン}$ の条件下で進行し、対応するベンジルボランを収率良く与えた(式 16)。

(挿入:式 16)

5. おわりに

以上、遷移金属触媒によるジボロンの活性化を利用した新しいホウ素化反応について述べた。関連する研究としては、チオボラン³⁹⁾、シリルボラン⁴⁰⁾、スタニルボラン⁴¹⁾の不飽和炭化水素への付加、およびピナコールボランによるハロゲン化アリールの直接ホウ素化⁴²⁾が知られているが、これらは紙面の都合から割愛した。

最後に、本研究に際して白金酸化付加中間体 **2a** の X-線結晶構造解析を行って頂いた小澤文幸先生(現大阪市立大学教授)に厚く御礼申し上げます。また、献身的に研究を遂行してくれた学生諸氏にも深く感謝したい。

文 献

- 1) A. Pelter, K. Smith, H.C. Brown, “*Borane Reagents*”, Academic, London, 1988; D.S. Matteson, “*Stereodirected Synthesis with Organoboranes*”, Springer, Berlin, 1995
- 2) Y. Yamamoto, N. Asao, *Chem. Rev.*, **93**, 2207 (1993)
- 3) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95**, 2457 (1995); N. Miyaura, “*Advances in Metal-Organic Chemistry*”, Vol. 6, ed. by L.S. Liebeskind, JAI, Stamford, 1998, p. 187
- 4) 栗原秀樹, 石原一彰, 山本尚, 有合化, **56**, 45 (1998);

- T. Ooi, D. Uruguchi, N. Kagoshima, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 5327 (1998)
- 5) 竹内正之, 有合化, **56**, 831 (1998)
- 6) 根本尚夫, 有合化, **52**, 1044 (1994)
- 7) 中條善樹, 高分子, **42**, 560 (1993)
- 8) N. Miyaura, K. Maruoka, “*Synthesis of Organometallic Compounds: A Practical Guide*”, ed. by S. Komiya, Wiley, Chichester, 1997, p. 345
- 9) G. Urry, T. Wartik, R.E. Moore, H.I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5293 (1954)
- 10) R.J. Brotherton, A.L. McCloskey, L.L. Petterson, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6242 (1960)
- 11) R.J. Brotherton, A.L. McCloskey, J.L. Boone, H.M. Manasevit, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6245 (1960)
- 12) H. Nöth, *Z. Naturforsch.*, **39b**, 1463 (1984)

- 13) C.N. Welch, S.G. Shore, *Inorg. Chem.*, **7**, 225 (1968)
- 14) T.D. Coyle, J.J. Ritter, “*Advances in Organometallic Chemistry*”, Vol. 10, Academic, New York, 1972, p. 237
- 15) K.A. Horn, *Chem. Rev.*, **95**, 1317 (1995)
- 16) T.N. Mitchell, *Synthesis*, **1992**, 803
- 17) T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyauro, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11018 (1993); T. Ishiyama, N. Matsuda, M. Murata, F. Ozawa, A. Suzuki, N. Miyauro, *Organometallics*, **15**, 713 (1996)
- 18) K. Burgess, M.J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.*, **91**, 1179 (1991)
- 19) C.N. Iverson, M.R. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 4403 (1995); *idem*, *Organometallics*, **15**, 5155 (1996); G. Lesley, P. Nguyen, N.J. Taylor, T.B. Marder, A.J. Scott, W. Clegg, N.C. Norman, *ibid.*, **15**, 5137 (1996)
- 20) S. Sakaki, T. Kikuno, *Inorg. Chem.*, **36**, 226 (1997); Q.

- Cui, D.G. Musaev, K. Morokuma, *Organometallics*, **16**,
1355 (1997)
- 21) T. Ishiyama, M. Yamamoto, N. Miyaura, *Chem. Lett.*,
1996, 1117
- 22) S.D. Brown, R.W. Armstrong, *J. Org. Chem.*, **62**, 7076
(1997)
- 23) T. Ishiyama, M. Yamamoto, N. Miyaura, *Chem.*
Commun., **1997**, 689
- 24) R.T. Baker, P. Nguyen, T.B. Marder, S.A. Westcott,
Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **34**, 1336 (1995)
- 25) C.N. Iverson, M.R. Smith III, *Organometallics*, **16**, 2757
(1997)
- 26) C. Dai, E.G. Robins, A.J. Scott, W. Clegg, D.S. Yufit,
J.A.K. Howard, T.B. Marder, *Chem. Commun.*, **1998**,
1983

- 27) T. Ishiyama, M. Yamamoto, N. Miyaura, *Chem. Commun.*, **1996**, 2073
- 28) W. Clegg, T.R.F. Johann, T.B. Marder, N.C. Norman, A.G. Orpen, T.M. Peakman, M.J. Quayle, C.R. Rice, A.J. Scott, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1431
- 29) T. Ishiyama, T. Kitano, N. Miyaura, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 2357 (1998)
- 30) 島寛樹, 石山竜生, 宮浦憲夫, 日本化学会第 74 春季年会, 3C306 (京田辺, 1998)
- 31) Y.G. Lawson, M.J.G. Lesley, T.B. Marder, N.C. Norman, C.R. Rice, *Chem. Commun.*, **1997**, 2051
- 32) T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.*, **60**, 7508 (1995); T. Ishiyama, Y. Itoh, T. Kitano, N. Miyaura, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 3447 (1997)
- 33) H. Nakamura, M. Fujiwara, Y. Yamamoto, *J. Org.*

Chem., **63**, 7529 (1998)

34) A. Giroux, Y. Han, P. Prasit, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 3841

(1997)

35) S.R. Piettre, S. Baltzer, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 1197

(1997)

36) T. Ishiyama, T.-a. Ahiko, N. Miyaura, *Tetrahedron Lett.*,

38, 6889 (1996); 百田誠司, 安彦崇昭, 石山竜生, 宮

浦憲夫, 日本化学会第 74 春季年会, 3C305 (京田辺,

1998)

37) T.-a. Ahiko, T. Ishiyama, N. Miyaura, *Chem. Lett.*, **1997**,

811

38) 大橋漸悟, 安彦崇昭, 石山竜生, 宮浦憲夫, 未発表

39) T. Ishiyama, K.-i. Nishijima, N. Miyaura, A. Suzuki, *J.*

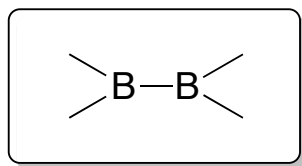
Am. Chem. Soc., **115**, 7219 (1993)

40) M. Suginome, H. Nakamura, Y. Ito, *Chem. Commun.*,

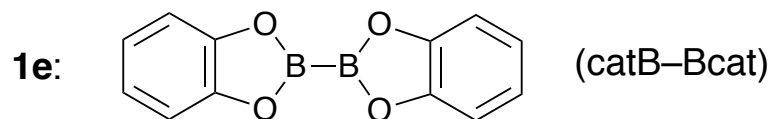
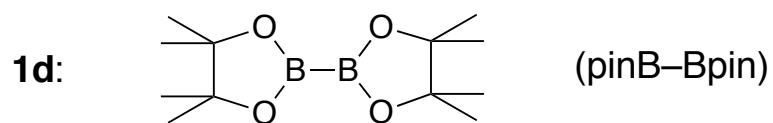
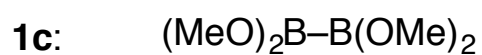
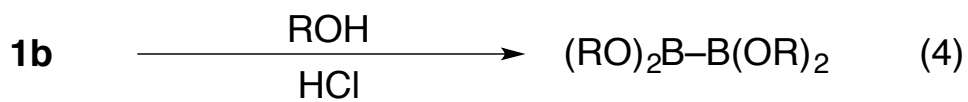
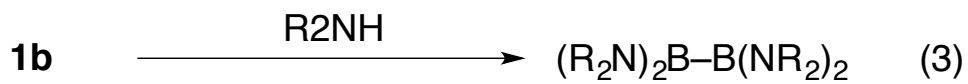
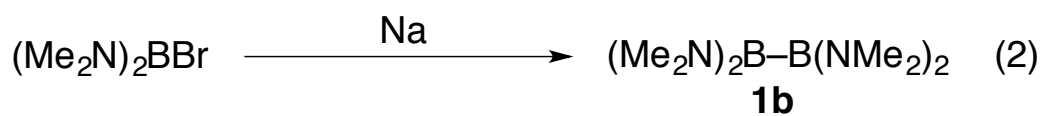
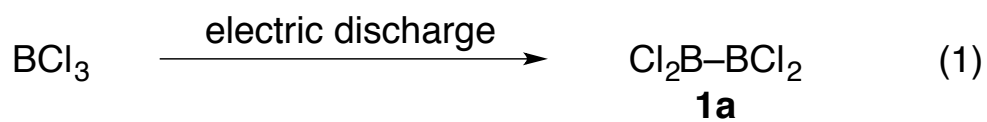
1996, 2777; *idem*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**,
2516 (1997); M. Suginome, H. Nakamura, T. Matsuda,
Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4248 (1998); S.-y.
Onozawa, Y. Hatanaka, M. Tanaka, *Chem. Commun.*,
1997, 1229

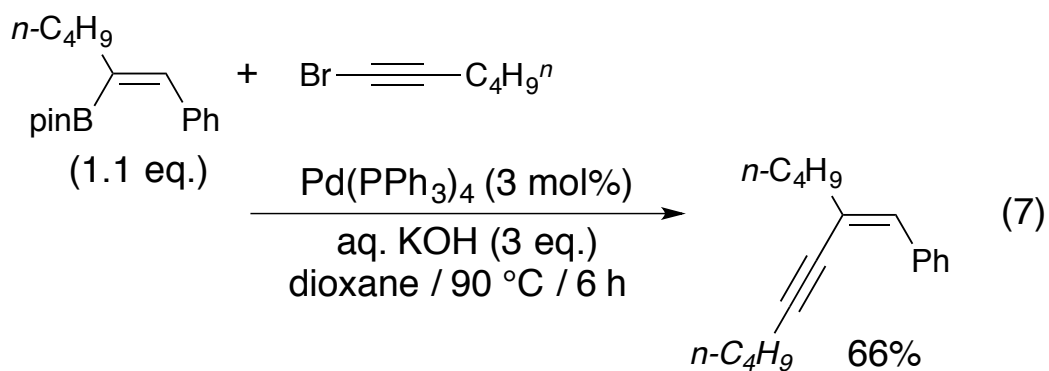
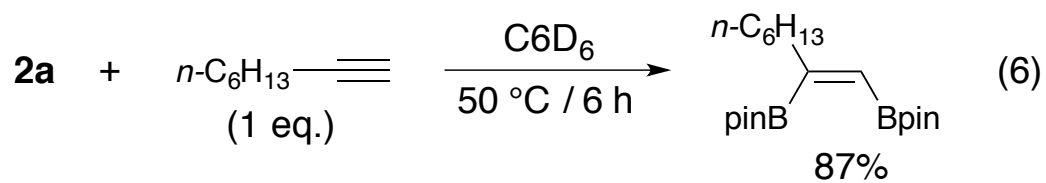
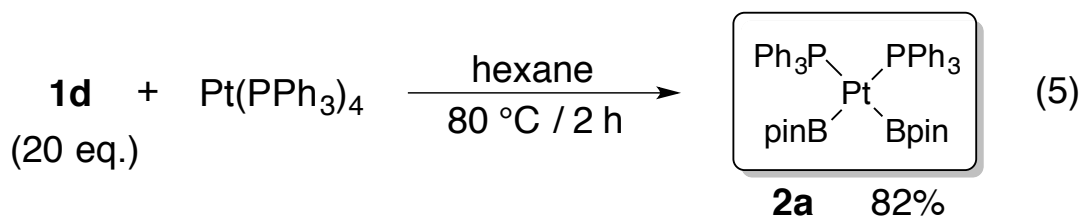
41) S.-y. Onozawa, Y. Hatanaka, T. Sakakura, S. Shimada,
M. Tanaka, *Organometallics*, **15**, 5450 (1996); S.-y.
Onozawa, Y. Hatanaka, N. Choi, M. Tanaka, *ibid.*, **16**,
5389 (1997)

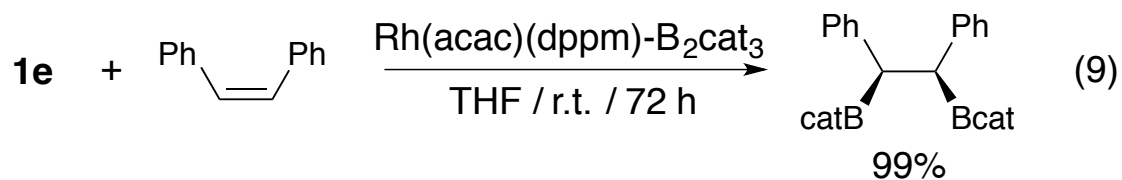
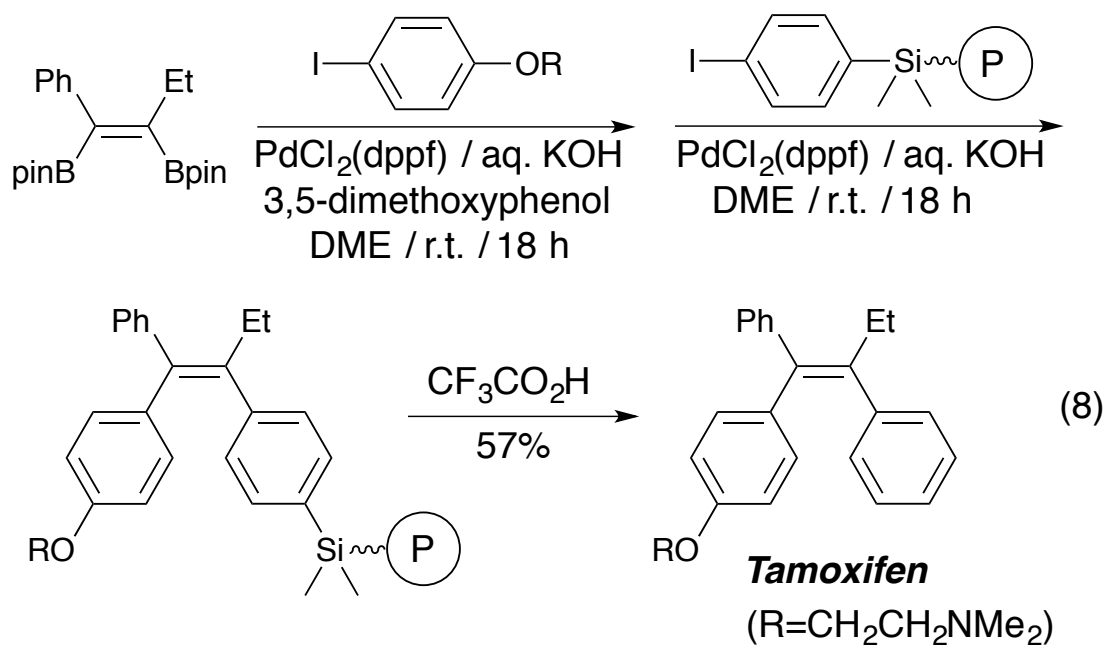
42) M. Murata, S. Watanabe, Y. Masuda, *J. Org. Chem.*, **62**,
6458 (1997)

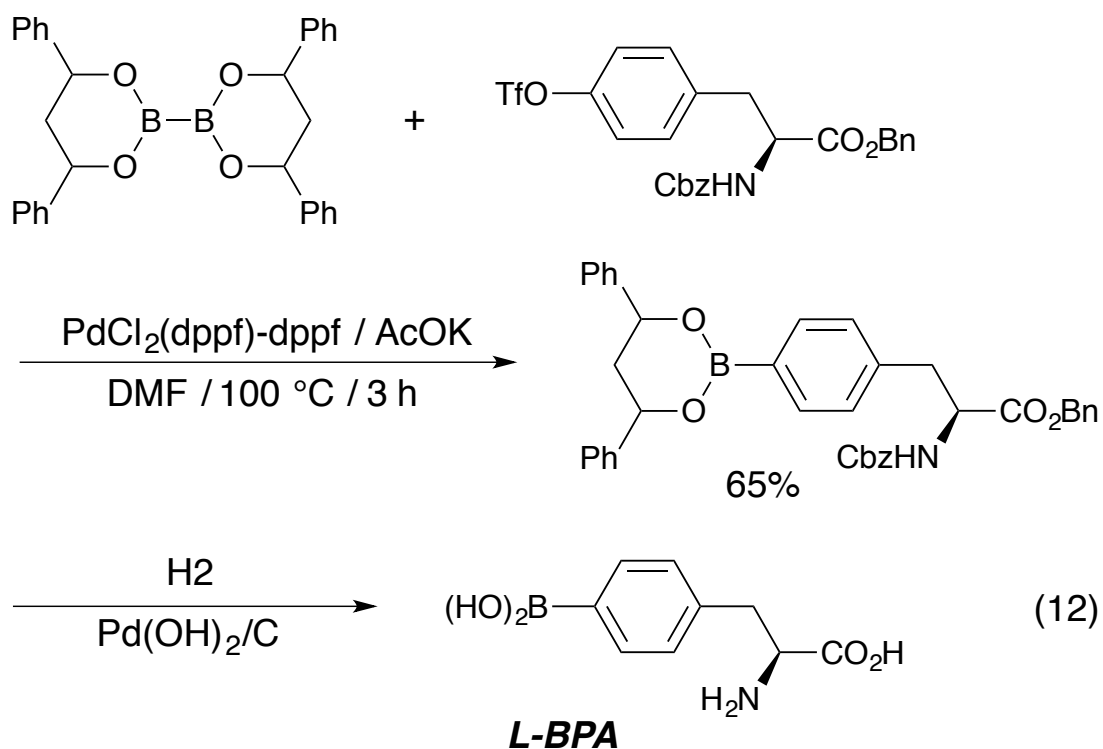
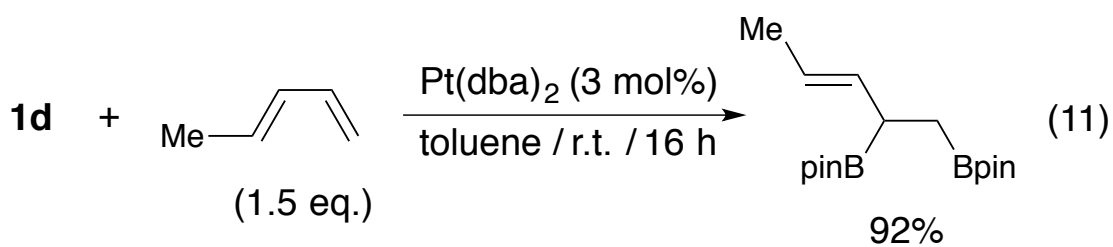
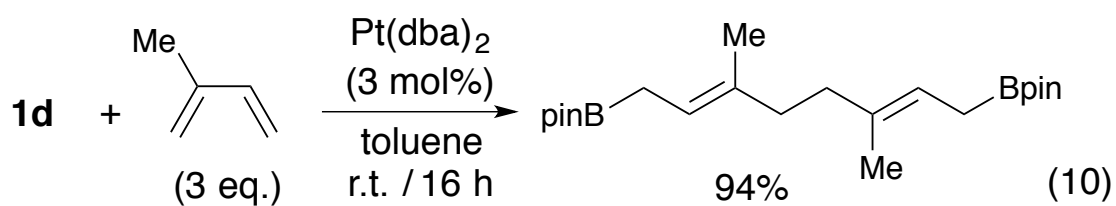


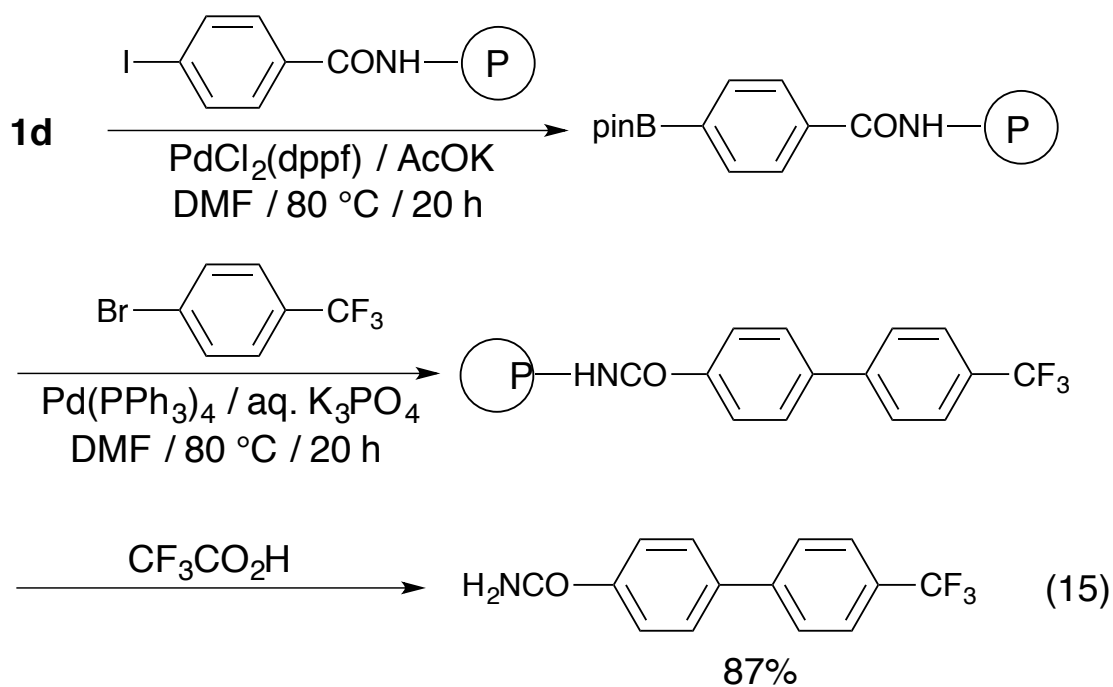
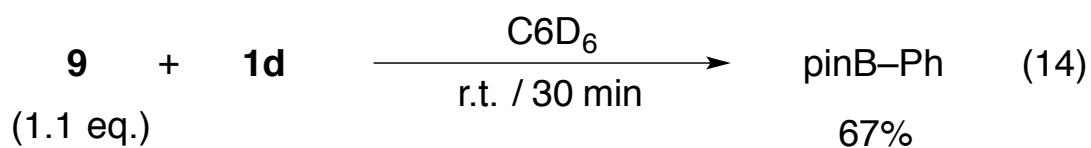
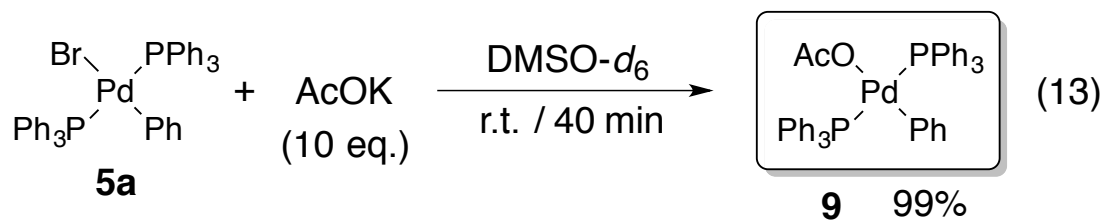
1

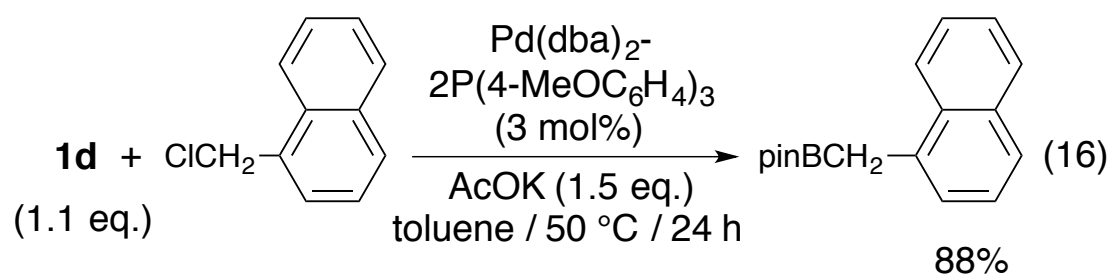












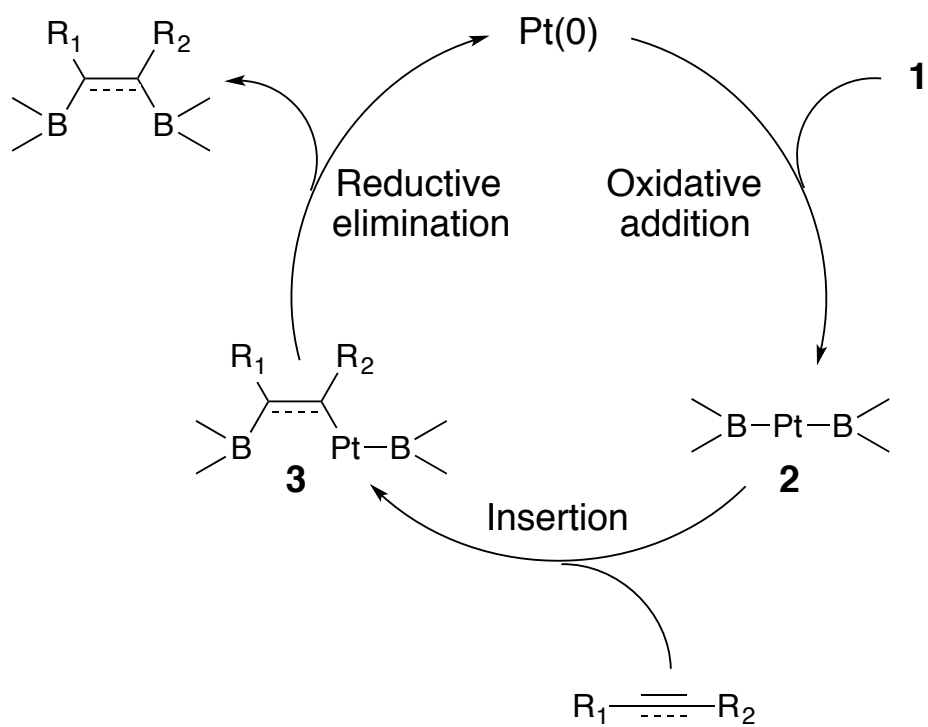


Fig. 1 Diboration of unsaturated hydrocarbons.

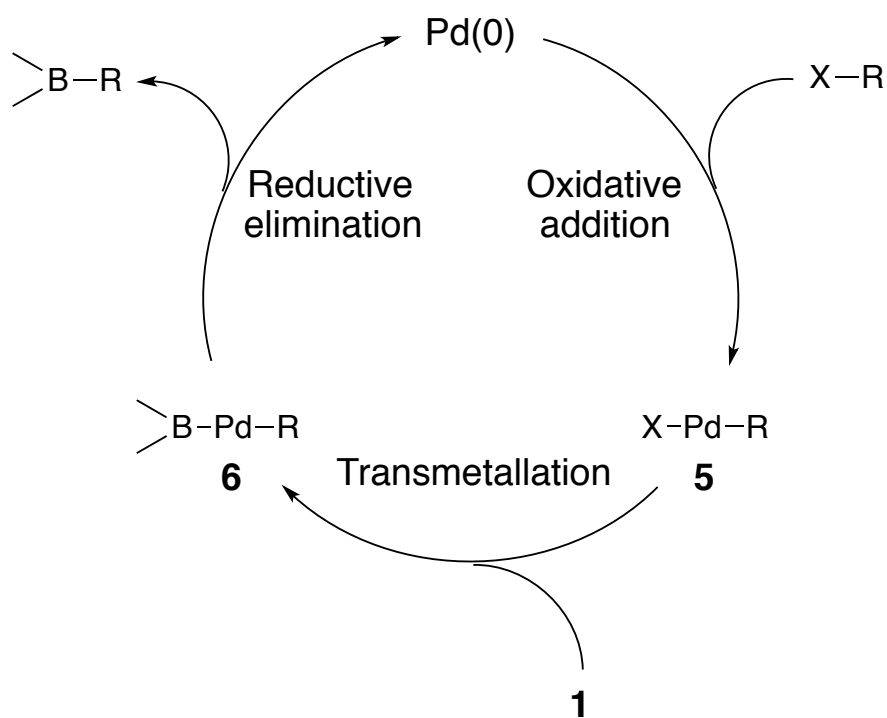
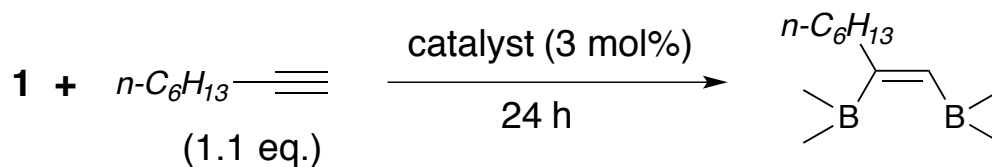


Fig. 2 Borylation of organic electrophiles.

Table 1 Reaction conditions for diboration of 1-octyne.



diboron	catalyst	solvent	temp (°C)	yield (%)
1d	Pt(PPh ₃) ₄	DMF	80	92
	PtCl ₂ (PPh ₃) ₂	DMF	80	0
	Pd(PPh ₃) ₄	DMF	80	8
	RhCl(PPh ₃) ₃	DMF	80	1
	Pt(PPh ₃) ₄	DMF	50	76
	Pt(PPh ₃) ₄	hexane	50	80
1c	Pt(PPh ₃) ₄	DMF	80	89
1b	Pt(PPh ₃) ₄	DMF	120	7

Table 2 Diboration of alkynes.

$ \mathbf{1d} + \text{R}_1\text{—}\equiv\text{—R}_2 \xrightarrow[\text{DMF / 80 } ^\circ\text{C / 24 h}]{\text{Pt(PPh}_3)_4 \text{ (3 mol\%)}} $ (1.1 eq.)		$ \begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{pinB} \end{array} = \begin{array}{c} \text{R}_2 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{Bpin} \end{array} $
product		yield (%)
79a)		
86		
79		
87		
79		
77		

a) The reaction was carried out at 120 °C.

Table 3 Synthesis of (*E*)-(1-organo-1-alkenyl)boranes.

$ \begin{array}{c} n\text{-C}_4\text{H}_9 \\ \diagup \\ \text{pinB} \text{---} \text{C} = \text{C} \text{---} \text{Bpin} \\ \diagdown \\ (1.1 \text{ eq.}) \end{array} + \text{X-R} \xrightarrow[\text{base (3 eq.) / 16 h}]{\text{Pd catalyst (3 mol\%)}} \begin{array}{c} n\text{-C}_4\text{H}_9 \\ \diagup \\ \text{pinB} \text{---} \text{C} = \text{C} \text{---} \text{R} \end{array} $			
X-R	conditions	product	yield (%)
BrPh	PdCl ₂ (dppf) K ₂ CO ₃ DMF 80 °C	$ \begin{array}{c} n\text{-C}_4\text{H}_9 \\ \diagup \\ \text{B} \text{---} \text{C} = \text{C} \text{---} \text{Ph} \end{array} $	79
ClCH ₂ Ph	PdCl ₂ (dppf) K ₂ CO ₃ DMF 80 °C	$ \begin{array}{c} n\text{-C}_4\text{H}_9 \\ \diagup \\ \text{B} \text{---} \text{C} = \text{C} \text{---} \text{CH}_2\text{Ph} \end{array} $	82
(<i>E</i>)-BrCH=CHPh	Pd(PPh ₃) ₄ aq. KOH DME 70 °C	$ \begin{array}{c} n\text{-C}_4\text{H}_9 \\ \diagup \\ \text{B} \text{---} \text{C} = \text{C} \text{---} \text{CH} = \text{CHPh} \end{array} $	72
(<i>E</i>)-ClCH ₂ CH=CHPh	PdCl ₂ (dppf) K ₃ PO ₄ dioxane 80 °C	$ \begin{array}{c} n\text{-C}_4\text{H}_9 \\ \diagup \\ \text{B} \text{---} \text{C} = \text{C} \text{---} \text{CH}_2\text{CH} = \text{CHPh} \end{array} $	67

Table 4 Diboration of alkenes.

$ \mathbf{1d} + \begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \text{R}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (1.5 \text{ eq.}) \end{array} \xrightarrow[\text{toluene / 50 }^\circ\text{C / 1 h}]{\text{Pt(dba)}_2 \text{ (3 mol\%)} } \begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \text{R}_2 \\ \quad \\ \text{pinB} \quad \text{Bpin} \end{array} $			
product		yield (%)	
 82		 86	
 70 ^a)			
 70 ^b)		 85	
		 85 ^b)	

a) 10 mol% of catalyst was used. b) 3 equivs of alkene was used.

Table 5 Diboration of 1,3-dienes catalyzed by Pt(PPh₃)₄.

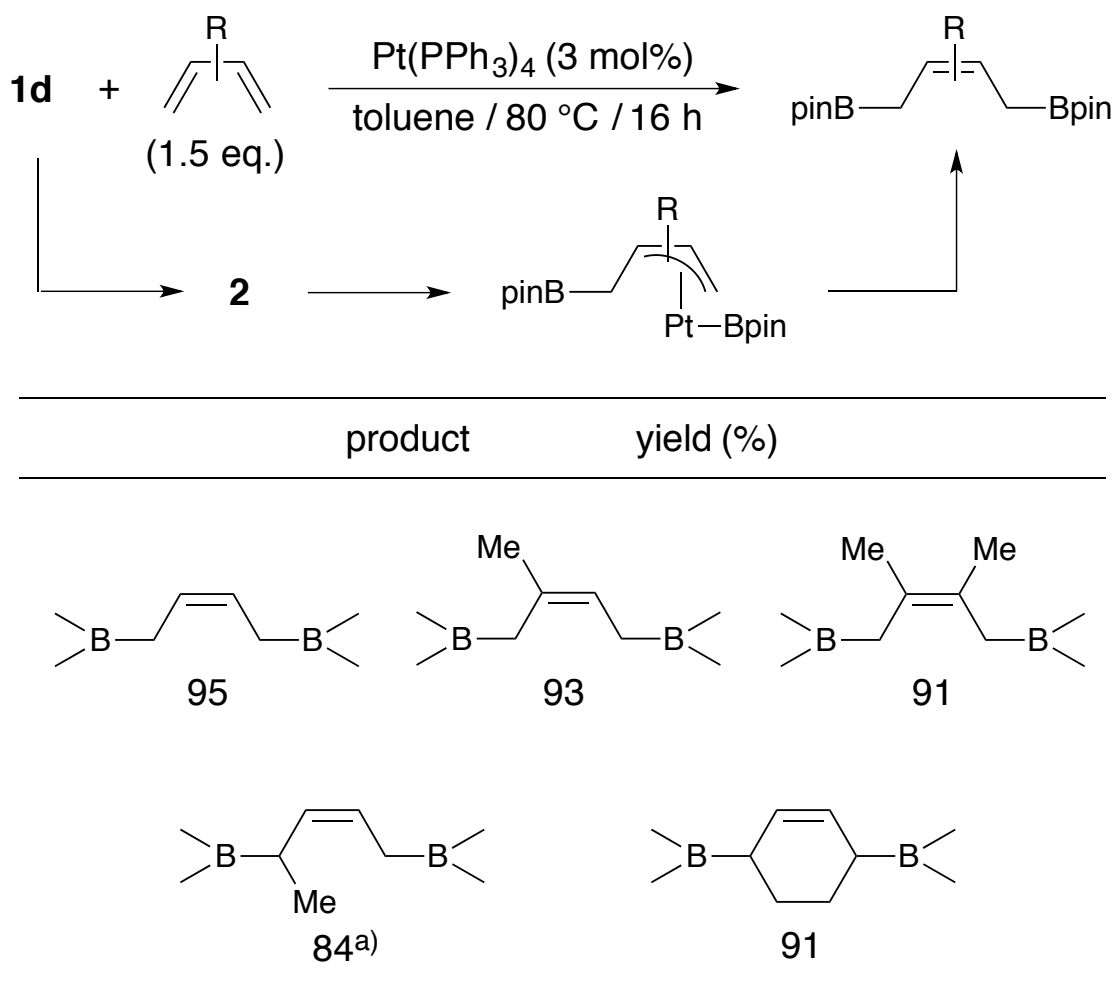
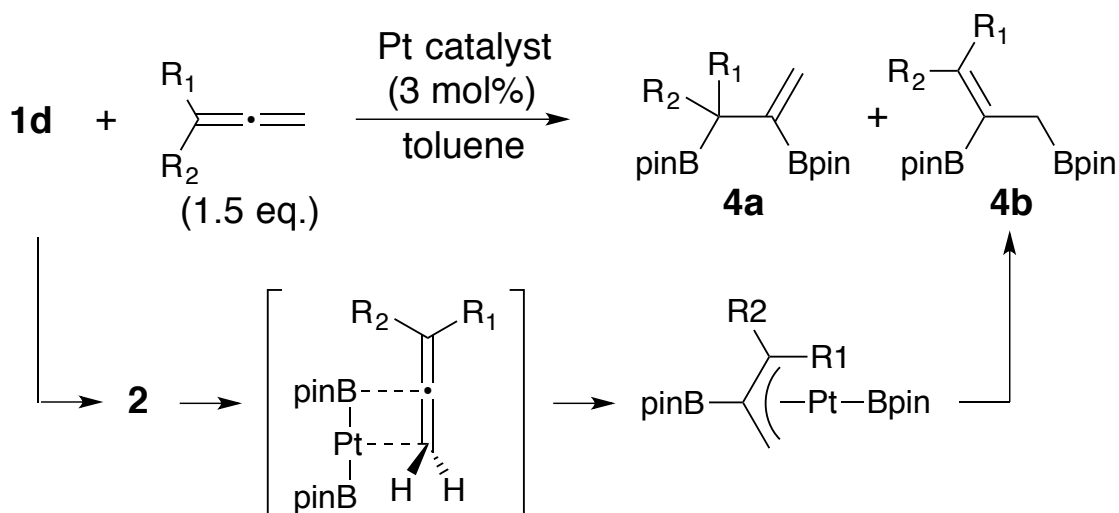


Table 6 Diboration of allenes.



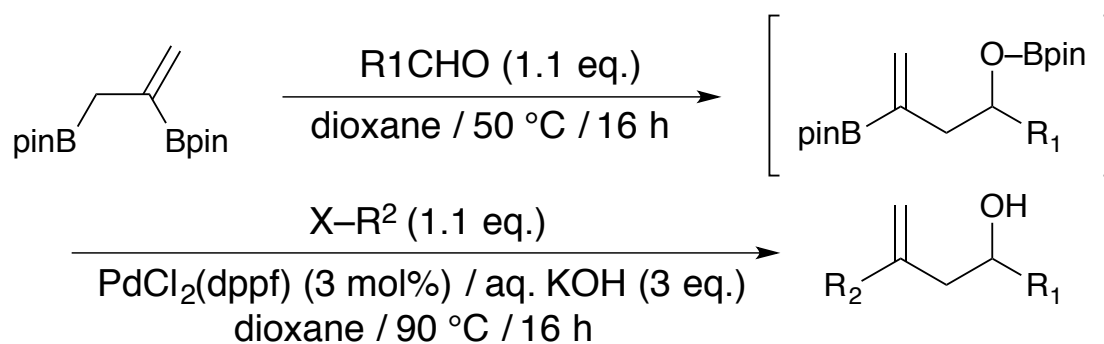
1,2-diene and product		conditions A		conditions B	
R1=	R2=	yield (%)	4a:4b	yield (%)	4a:4b
H	H	99	—	99	—
<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	97	94:6	90	84:16
Me	Me	98	24:76	99	2:98
MeO	H	81 ^a	0:100	85 ^a	0:100

Conditions A: Pt(PPh₃)₄ / 80 °C / 16 h.

Conditions B: Pt(dba)₂-P(*c*-C₆H₁₁)₃ / 50 °C / 18 h.

a) 10 mol% of catalyst was used.

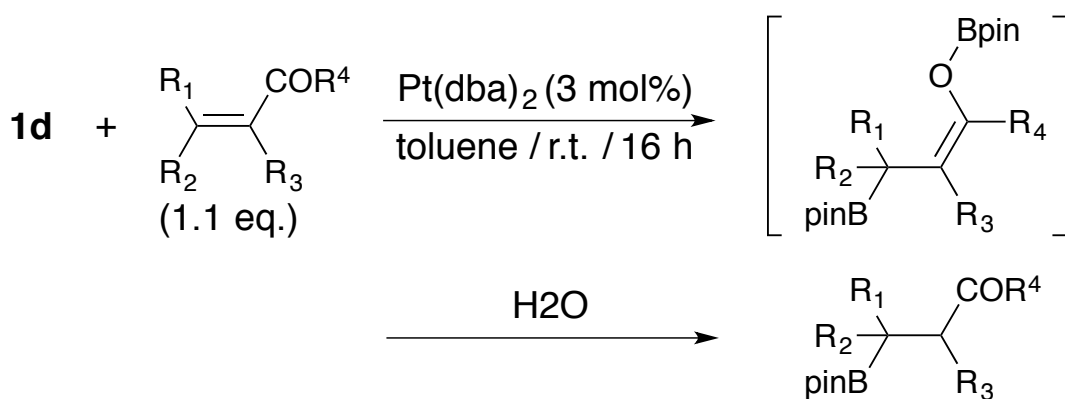
Table 7 One-pot synthesis of homoallylic alcohols.



R ₁ CHO	X-R ²	yield (%)
PhCHO	IPh	75
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ CHO	IPh	62 ^{a)}
PhCHO	ClCH ₂ Ph	61
PhCHO	(E)-ICH=CHC ₆ H ₁₃ ⁿ	65
PhCHO	(E)-BrCH ₂ CH=CHPh	62

a) Allylboration was carried out for 48 h.

Table 8 Diboration of α,β -unsaturated ketones.



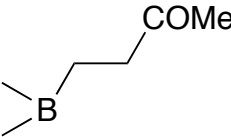
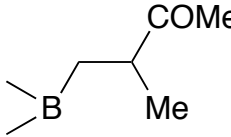
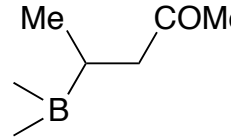
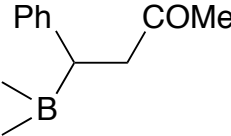
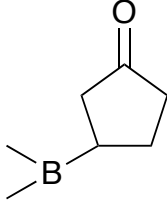
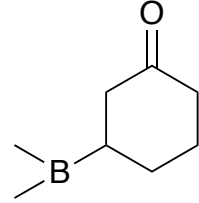
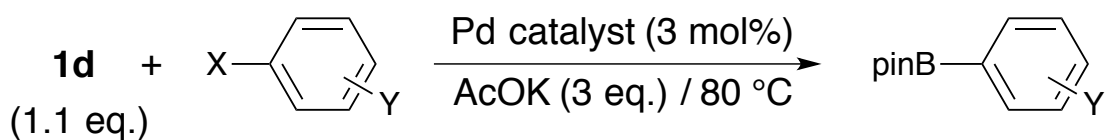
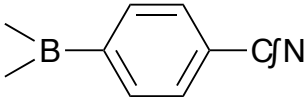
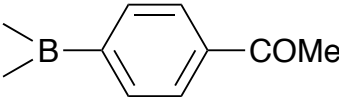
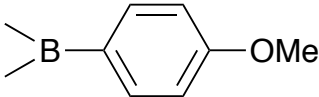
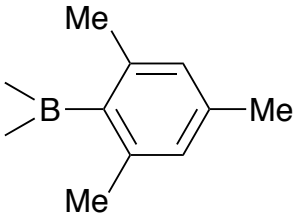
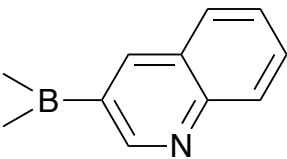
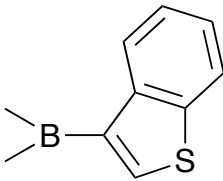
product		yield (%)
		
88	64	72
		
90	88	61

Table 9 Reaction conditions for direct borylation of bromobenzene.

$ \begin{array}{c} \mathbf{1} + \text{Br-Ph} \\ (1.1 \text{ eq.}) \end{array} \xrightarrow[80\text{ }^{\circ}\text{C} / 2 \text{ h}]{\begin{array}{c} \text{Pd catalyst} \\ (3 \text{ mol}\%) \\ \text{base (3 eq.)} \end{array}} \begin{array}{c} \text{>B-Ph} \\ \mathbf{7} \end{array} + \text{Ph-Ph} \begin{array}{c} \mathbf{8} \end{array} $					
diboron	catalyst	base	solvent	yield (%)	
				7	8
1d	PdCl ₂ (dppf)	AcOK	DMSO	98	0
	PdCl ₂ (dppf)	K ₃ PO ₄	DMSO	25	60
	Pd(PPh ₃) ₄	AcOK	DMSO	43	0
	PdCl ₂ (dppf)	AcOK	dioxane	78	0
	PdCl ₂ (dppf)	AcOK	toluene	67	0
1c	PdCl ₂ (dppf)	AcOK	DMSO	86	0
1b	PdCl ₂ (dppf)	AcOK	DMSO	57	7

Table 10 Direct borylation of aryl electrophiles.

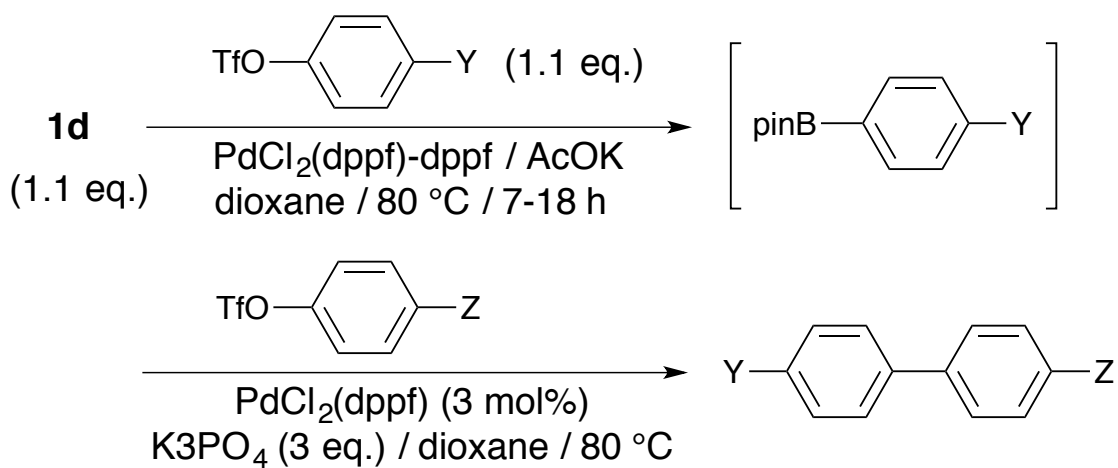


product			yield (%)		
	Br	1 h	76		76
	TfO	15 h	75		75
	I	2 h	82		82
	TfO	13 h	93		93
	I	24 h	71		84
	Br	4 h	84		84
	I	4 h	60		60

For halides: PdCl₂(dppf) / DMSO.

For triflates: PdCl₂(dppf)-dppf / dioxane.

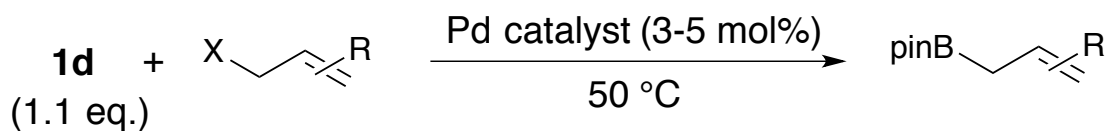
Table 11 One-pot synthesis of biaryls.



TfOAr and product		time (h)	yield (%)
Y=	Z=		
MeCO	CN	16	93
MeO	CN	24	81
MeO	MeS	24	65 ^{a)}

a) 3 mol% of dppf was added at the second coupling.

Table 12 Direct borylation of allylic electrophiles.



electrophile	product	X	time (h)	yield (%)
		Cl	10	70
		AcO	26	73
		Cl	10	69
		AcO	24	65
		Cl	10	64
		AcO	16	83
		Cl	5	71
		AcO	16	89
		Cl	5	78
		AcO	60	24
		Cl	5	70
		AcO	60	4

For halides: Pd(dba)₂-2AsPh₃ / AcOK (1.5 eq.) / toluene.
 For acetates: Pd(dba)₂ / DMSO.

Table 13 One-pot synthesis of cyclic homoallylic alcohols.

