

プロパルギルアザ Claisen 転位反応による 5-アレニルイソキサゾールの合成とイソキサゾロアザボリン環構築への展開

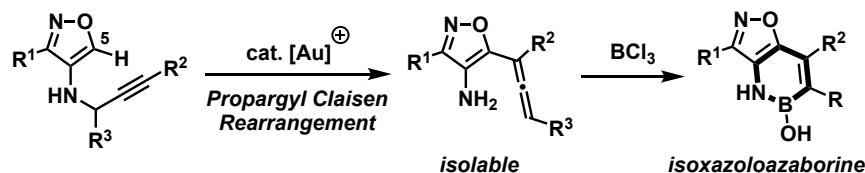
(東工大化生研¹・東工大生命理工²) ○津田 正仁^{1,2}・盛田 大輝¹・福原 信太郎^{1,2}・中村 浩之¹

Synthesis of 4-Amino-5-allynylisoxazoles via Propargyl Aza-Claisen Rearrangement: Application to an Isoxazoloazaborine Ring System (¹Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology, ²School of Life Science and Technology, Tokyo Institute of Technology) ○Masato Tsuda,^{1,2} Taiki Morita,¹ Shintaro Fukuhara,^{1,2} Hiroyuki Nakamura¹

The propargyl aza-Claisen rearrangement is a useful synthetic methodology for nitrogen containing heterocycles. However, the reported reactions were based on formal propargyl aza-Claisen rearrangement. Indeed, the generated allenes have never been isolated due to their high reactivity. Recently, we reported the first cationic gold(I) catalyzed electrophilic aromatic substitution reaction at the 5-position of isoxazoles.¹⁾ Further investigations led us to find the conversion of silyl-substituted alkynes to 5-allynylisoxazoles via Claisen rearrangement. Herein, we report the synthesis of 5-allynylisoxazoles by cationic gold(I) catalyzed propargyl aza-Claisen rearrangement of 4-(propargylamino)isoxazoles. The combination of a silyl group on pendant alkyne and sterically bulky ligand was essential for the formation of isolable 5-allynylisoxazoles. Furthermore, by treating them with boron trichloride, novel BN containing isoxazoloazaborines were successfully provided.

Keywords : Isoxazole; Azaborine; Gold Catalyst; Propargyl Claisen Rearrangement; Silyl Alkyne

プロパルギルアザ Claisen 転位反応は、合成化学的に有用なアミノ基とアレニル基が隣接した反応性中間体を与えるが、容易に分子内環化するためそれらの単離例はなく、反応機構も未解明である。一方、当研究室では金 (I) 触媒を用いた、イソキサゾール 5 位における分子内環化反応による縮環イソキサゾールの合成を報告している¹⁾。さらなる検討の結果、アルキン上にシリル基を有する 4-(プロパルギルアミノ)イソキサゾールに対して金 (I) 触媒を作用させると、プロパルギルアザ Claisen 転位反応の生成物である 5-アレニルイソキサゾールが生成することを見出し、アレニル体の単離および X 線結晶構造解析による構造同定に成功した。さらに得られた 5-アレニルイソキサゾールの変換を検討した結果、それらに三塩化ホウ素を作用させることで、新規 BN 縮環化合物であるイソキサゾロアザボリンの合成に成功した。



1) Morita, T.; Fukuhara, S.; Fuse, S.; Nakamura, H. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 433.