

ルテニウム触媒による 2-アルキニルフェニルボロン酸の 1,2-炭素転位を伴う環化異性化反応

(東理大理¹・理研²) ○近田 史仁¹・渡辺 拓真¹・武藤 雄一郎²・吉越 裕介¹・斎藤 慎一¹

Ruthenium-catalyzed 1,2-carbon migration-cycloisomerization of 2-alkynylphenylboronic acids (¹*Faculty of Science, Tokyo University of Science*, ²*RIKEN*) ○Fumihito Konda,¹ Takuma Watanabe,¹ Yuichiro Mutoh,² Yusuke Yoshigoe,¹ Shinichi Saito¹

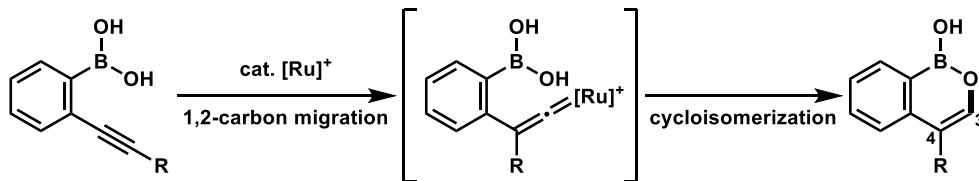
Vinylidene rearrangement is an isomerization reaction of terminal alkyne to vinylidene at the transition-metal complexes. We have recently developed ruthenium-catalyzed C–N and C–C bond-forming cyclization reactions that involve a very rare vinylidene rearrangement of internal alkynes.¹⁾ In this study we examined the ruthenium-catalyzed 1,2-carbon migration-cycloisomerization of 2-alkynylphenylboronic acids.²⁾

The cycloisomerization of 2-alkynylphenylboronic acids proceeded with a catalytic amount of a ruthenium complex, and hitherto unknown 4-substituted benzoxaborinin-1-ol derivatives were selectively obtained. The molecular structure of the product was unambiguously determined by single-crystal X-ray diffraction analysis, which confirmed that the 1,2-carbon migration proceeded during the reaction.

Keywords : Ruthenium; Alkyne; Vinylidene; Rearrangement; Organoboron Compound

アルキンが遷移金属錯体上でビニリデンへと異性化するいわゆるビニリデン転位は、末端アルキンを用いて広く研究されている。我々は最近、従来進行しないとされてきた炭素置換内部アルキンのビニリデン転位を素反応に含む環化反応の開発に成功し、触媒的炭素–窒素および炭素–炭素結合形成反応による、インドールやナフタレンの合成を報告してきた¹⁾。今回、ルテニウム触媒存在下における 2-アルキニルフェニルボロン酸の 1,2-炭素転位を伴う環化異性化反応に関して検討を行った²⁾。

ルテニウム触媒存在下にて 2-アルキニルフェニルボロン酸の環化異性化反応が進行し、4 位に炭素置換基が導入された新規ベンゾオキサボリニン-1-オールが得られた。生成物の X 線結晶構造解析により、本反応においても 1,2-炭素転位が進行していることを確認した。



1) (a) Watanabe, T.; Mutoh, Y.; Saito, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7749–7752. (b) Watanabe, T.; Abe, H.; Mutoh, Y.; Saito, S. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 11545–11549. (c) Watanabe, T.; Mutoh, Y.; Saito, S. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 81–85.

2) The gold-catalyzed cycloisomerization of 2-alkynylphenylboronic acids that leads to the 3-substituted benzoxaborinin-1-ols has been reported. Köner, C.; Starkov, P.; Sheppard, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5968–5969.