

遷移金属触媒フリーなアラインのシアノスタニル化反応

(広島大院先進理工) ○吉田 晟哉・田中 英也・Rong Shang・中本 真晃・吉田 拓人
 Transition Metal-free Cyanostannylation of Arynes (*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) ○Seiya Yoshida, Hideya Tanaka, Rong Shang, Masaaki Nakamoto, Hiroto Yoshida

Benzonitriles have high versatility, which are widely found in biologically active molecules, and functional materials. Some attention has recently been devoted to aryne route to substituted benzonitriles, which allows synchronous installing cyano and other functional groups on the benzene ring. Cyanostannylation of arynes gives a powerful way of synchronously constructing carbon–tin bonds and benzonitrile frameworks. Furthermore, the resulting carbon–tin bonds can be utilized for carbon–carbon bond-forming reactions (e.g., Migita–Kosugi–Stille coupling) and introduction of diverse functionalities, leading to the generation of variously substituted benzonitrile families. The cyanostannylation of arynes has been previously achieved under copper catalysis. We report herein that arynes can smoothly be inserted into a carbon–tin σ -bond of a tin cyanide under transition metal-free conditions.

Keywords : Cyanostannylation; Aryne; Transition Metal-free; Benzonitrile

ベンゾニトリルは生物活性分子¹⁾, 機能性材料²⁾に頻出する重要骨格である. 近年, ベンゼン環にシアノ基と他の官能基を同時導入可能な, アラインを用いた置換ベンゾニトリル合成に注目が集まっている. ³⁾特にアラインのシアノスタニル化は, ベンゾニトリル骨格構築とスズ導入を一挙に可能とする強力な反応である. 導入したスズ部位は種々の炭素骨格⁴⁾や官能基へと変換できるため, 多様な置換ベンゾニトリルへと誘導できる. 従来, シアノスタニル化は銅触媒を用いることで進行していた. ⁵⁾今回遷移金属フリー条件下, シアノスズの炭素–スズ σ 結合にアラインを挿入するシアノスタニル化が進行することを見つけた.



1) S. Hibi, K. Ueno, S. Nagato, K. Kawano, K. Ito, Y. Norimine, O. Takenaka, T. Hanada, M. Yonaga, *J. Med. Chem.* **2012**, 55, 10584.

2) H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C Adachi, *Nature* **2012**, 492, 234.

3) W. Bao, Z.-P. Gao, D.-P. Jin, C.-G. Xue, H. Liang, L.-S. Lei, X.-T. Xu, K. Zhang, S.-H. Wang, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 7641.

4) C. Cordovilla, C. Bartolomé, J. M. Martínez-Ilarduya, P. Espinet, *ACS Catal.* **2015**, 5, 3040.

5) H. Yoshida, T. Kubo, H. Kuriki, I. Osaka, K. Takaki, Y. Ooyama, *ChemistrySelect* **2017**, 2, 3212.