

## シリルスタナンを用いるアリールハライドの遷移金属触媒フリー置換型スタニル化反応

(広島大院先進理工) ○平岡 勇太・Rong Shang・中本 真晃・吉田 拓人

Transition metal catalyst-free stannylation of aryl halides with silylstannanes  
(Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University) ○Yuta Hiraoka, Rong Shang, Masaaki Nakamoto, Hiroto Yoshida

Organostannanes are essential carbon nucleophiles in synthetic organic chemistry, owing to their air- and moisture-resistant property arising from the less polarized C–Sn bonds, bench-stability, high chemoselectivity and high functional group tolerance. The synthetic utility is also apparent in that the Migita–Kosugi–Stille coupling proceeds under neutral conditions, and therefore development of new reactions which give direct and efficient access to diverse organostannanes has been an important issue. Herein, stannylation of aryl halides was found to readily occur by use of a silylstannane and a base to afford various arylstannanes under transition metal-free conditions. A wide range of aryl halides with an electron-donating or -withdrawing substituent were convertible into the respective products in high yields, and such a reactive functional group as a cyano group remained intact throughout the stannylation. This transformation was found to be applicable to sterically hindered substrates, which are not convertible into respective aryl stannanes by the existing transition metal-catalyzed stannylation. The reaction pathway for the stannylation is also discussed.

**Keywords :** Arylstannanes, Silylstannanes, Aryl Halides, Transition Metal-free

有機スズ化合物は、炭素–スズ結合の低い分極ゆえに空気や水への安定性・取り扱い容易性が高いうえ、有機合成反応においては化学選択性・官能基許容性などに優れるため、非常に有用な炭素求核種である。その代表的変換反応の Migita–Kosugi–Stille カップリングは、他のクロスカップリングとは異なり中性条件で進む特長も持ち合わせており、有機スズ化合物を短工程、高効率で合成できる新反応の開発は重要な課題である。

今回われわれは、シリルスタナンとハロゲン化アリールを塩基存在下で反応させると、ハロゲン化アリールの置換型スタニル化反応が遷移金属触媒フリーな条件で進行し、種々のアリールスズ化合物を効率的に与えることを見つけた。基質適用範囲は広く、電子供与基、電子求引基はもちろんシアノ基などの反応性官能基も損なわれずに反応は進行する。さらに、反応は極めて嵩高い基質など遷移金属触媒反応では困難なアリールスズ合成にも適用できる。発表では反応機構についても議論する。

