

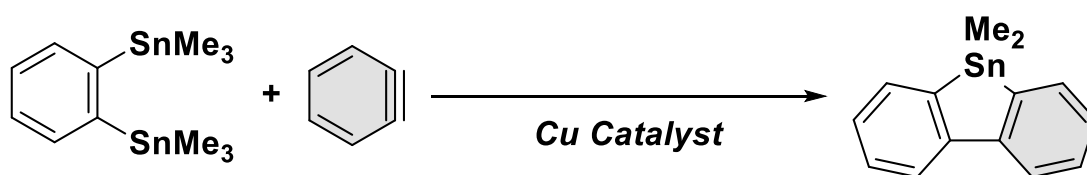
銅触媒およびアラインを用いるスタノール合成

(広島大院先進理工) ○藤原 礼華・常光 竜介・Rong Shang・中本 真晃・吉田 拡人
Cu-Catalyzed Synthesis of Stannoles with Arynes (*Hiroshima University*) ○Ayaka Fujiwara,
Ryusuke Tsunemitsu, Rong Shang, Masaaki Nakamoto, Hiroto Yoshida

Dibenzostannole derivatives have proven to be useful compounds as fluorescent materials and synthetic intermediates. The reaction of tin halides with 2,2'-dilithiobiaryls, generated by halogen–lithium exchange of 2,2'-dibromobiaryls, is the representative method of synthesizing dibenzostannoles; high nucleophilicity and strong basicity of the organolithium reagents impair the functional group compatibility, which would limit the structural diversity of dibenzostannoles obtained thereby. Herein we disclose that stannylative cyclization reaction between arynes and 1,2-distannylarenes smoothly occurs under copper catalysis, leading to the formation of various dibenzostannoles. The reaction would formally proceed through insertion of arynes into an Ar–SnMe₃ bond of 1,2-distannylarenes, followed by stannylative cyclization at another Sn center.

Keywords : Arynes; Stannoles; Copper Catalyst

ジベンゾスタノール誘導体は、蛍光材料¹⁾や合成中間体²⁾としても有用な化合物である。その代表的な合成法は、2,2'-ジブロモビアールのハロゲン–リチウム交換で得られるジアニオン種を、スズハロゲン化物で捕捉する反応であるが、有機リチウム反応剤の高求核性と強塩基性は官能基許容性を低下させ、ジベンゾスタノール構造を限定的なものにする¹⁾。今回我々は、アラインと1,2-ジスタニルアレーンを銅触媒存在下反応させることで、ジベンゾスタノール骨格が構築できることを見つけた。反応は、一方の Ar–SnMe₃ 結合へのアラインの挿入と、続くもう一方の Sn 上での環化を経て進行すると考えている。



1) C. Gu, D. Zhu, M. Qiu, L. Han, S. Wen, Y. Lia, R. Yang, *New J. Chem.* **2016**, 40, 7787.

2) I. Nagao, M. Shimizu, T. Hiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7573.